

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean LAFON

Chargé de Cours à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy

Première thèse

**Comparaison des méthodes d'étude des vibrations moléculaires
(méthode des configurations et méthode des coordonnées symétriques)
Application au cas de l'ion guanidium**

Deuxième thèse

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 30 mai 1961 devant la Commission d'Examen

MM. E. URION *Président*

J. BARRIOL *Examineur*

M. BONVALET *Examineur*

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

J e a n L A F O N

Chargé de Cours à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy

Première thèse

**Comparaison des méthodes d'étude des vibrations moléculaires
(méthode des configurations et méthode des coordonnées symétriques)
Application au cas de l'ion guanidium**

Deuxième thèse

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 30 mai 1961 devant la Commission d'Examen

MM. E. URION *Président*

J. BARRIOL *Examineur*

M. BONVALET *Examineur*



UNIVERSITE de NANCY - FACULTE des SCIENCES

Doyen : M. ROUBAULT
 Assesseur : M. WAHL

Doyens honoraires : M.M. CORNUBERT, DELSARTE

Professeurs honoraires : M.M. GUTTON, CROZE, RAYBAUD, LAFFITE, LERAY, JOLY, LAPORTE, EICHHORN, CAPELLE, GODEMENT, DUBREIL, L. SCHWARTZ, DIEUDONNE, de MALLEMANN, LONGCHAMBON, LETORT, DODE, GAUTHIER, GOUDET, OLMER, CORNUBERT, CHAPELLE, GUERIN,

Maîtres de Conférences honoraires : MM. RAUX, LIENHART.

PROFESSEURS

M.M.			
URION	Chimie biologique	FRUHLING	Physique
DELSARTE	Analyse supérieure	LIONS	M. M. P.
ROUBAULT	Géologie	SUHNER	Physique expériment.
VEILLET	Biologie animale	HILLY	Géologie
ECHEVIN	Botanique	LE GOFF	Génie chimique
WAHL	Chimie org. indust.	CHAPON	Chimie biologique
BARRIOL	Chimie théorique	HEROLD	Chimie industrielle
BIZETTE	Physique	SCHWARTZ	Exploit. minière
GUILLIEN	Electronique	GAYET	Physiologie
GIBERT	Chimie physique	MANGENOT	Phytopathologie
HERVE	Calcul diff. et intégral	MALAPRADE	Chimie
LEGRAS	Mécanique rationnelle	BONVALET	Mécanique physique
DAVID	Chimie organique	HADNI	Physique
BOLFA	Minéralogie	DELAMARE-	
NICLAUSE	Chimie générale	DEBOUDEVILLE	Zoologie
FAIVRE	Physique appliquée	BRUHAT	Mathématiques génér.
AUBRY	Chimie minérale	Mme ROIZEN	Physique
DUVAL	Chimie	KERN	Minéralogie
COPPENS	Radiogéologie	BASTICK	Chimie

MAITRES de CONFERENCES

MM.			
WERNER	Botanique	CLIN	Paléontologie
GARNIER	Agronomie	ROCCI	Géologie
REGNIER	Physico-chimie	WEISS	Physique M. P. C.
WEPPE	Minéralogie appliquée	Mme BASTICK	Chimie M. P. C.
BERNARD	Géologie	VUILLAUME	Psychophysiologie
ARAGNOL	Mathématiques (prop.)	GUDEFIN	Electrotechnique
RENARD	Physique théor. et nucl.	HORN	Physique
CONDE	Zoologie	MARI	Chimie (I. S. I. N.)
GOSSE	Génie chimique	PLAN	Mathémat. (I. S. I. N.)
CHAMPIER	Physique	LAFON	Physique (I. S. I. N.)
GAY	Chimie biologique	PIERRET	Maître de Confé. Adj.

Secrétaire : M. CARON



- AVANT - PROPOS -

Le présent travail a été commencé en 1955 sous la direction de Monsieur le Professeur CHAPELLE qui n'a ensuite jamais cessé de porter à nos travaux un intérêt soutenu et un appui constant et amical. Nous lui en serons toujours reconnaissant.

Monsieur le Professeur BARRIOL, à notre arrivée à NANCY, nous a prodigué conseils et directives, nous faisant bénéficier de sa grande expérience personnelle et nous témoignant ici la même bienveillante attention que lorsqu'il était Recteur de l'Université de SARREBRUCK. Nous l'en remercions bien vivement et très respectueusement.

Nous devons aussi remercier Monsieur le Doyen URION d'avoir bien voulu assurer la présidence de notre Jury d'Examen et Monsieur le Professeur BONVALET d'avoir accepté d'en faire partie.

La partie expérimentale de notre travail a été faite, durant notre séjour en SARRE, à l'Institut de Physique de l'Université de SARREBRUCK, dont nous avons utilisé les laboratoires et les ateliers. Elle n'eut pu être menée à bien sans l'aide et la collaboration que m'ont donné sans compter mes collègues et amis de l'Institut de Physique, ainsi que leurs collaborateurs techniques. Nous ne saurions assez le rappeler et les en remercier.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

TABLE des MATIERES

I - Le PROBLEME des VIBRATIONS FONDAMENTALES d'une MOLECULE	
A-Etude des oscillations fondamentales d'une molécule.....	1
B-Utilisation de la symétrie de la molécule pour fixer la forme et le nombre des oscillations fondamentales.....	6
II - La THEORIE des GROUPES et ses APPLICATIONS à l'ETUDE des VIBRATIONS.	
A-Les groupes d'opérations de symétrie et leurs propriétés.....	10
B-Application à l'étude des oscillations fondamentales d'une mole- cule.....	17
III - La METHODE des CONFIGURATIONS.	
A-Exposé de la méthode.....	22
B-Application à l'étude de l'ion guanidium.....	26
IV - La METHODE des COORDONNEES SYMETRIQUES pour l'ETUDE des VIBRATIONS FONDAMENTALES d'une MOLECULE	
Première Partie	
Utilisation des coordonnées internes pour l'étude des oscillations fondamentales, d'une molécule	
A-Coordonnées internes et coordonnées cartésiennes.....	51
B-Expression de l'énergie de déformation à l'aide des coordonnées internes.....	55
C-Equations séculaires obtenues avec les coordonnées internes	57
D-Dénombrement des types de vibration à l'aide des coordonnées internes.....	59
Deuxième Partie.	
Utilisation des coordonnées symétriques pour la simplification de l'équation séculaire.	
A-Définition et calcul des coordonnées symétriques.....	62
B-Expression de l'énergie de déformation à partir des coordon- nées symétriques.....	65
C-Processus des opérations.....	72
V - ETUDE des VIBRATIONS de l'ION GUANIDIUM par la METHODE des COORDONNEES SYMETRIQUES.	
Première Partie	
Vibration dans le plan	
A-Introduction des coordonnées internes.....	74
B-Introduction des coordonnées symétriques	83

Deuxième Partie

Vibrations hors du plan

A-Introduction des coordonnées internes..... 89

B-Introduction des coordonnées symétriques..... 96

Troisième Partie.

C-Formes simples de l'énergie potentielle..... 99

VI - UTILISATION des EQUATIONS SECULAIRES à la DETERMINATION des CONSTANTES de FORCES de l'ION GUANIDIUM.

A-Résultats expérimentaux relatifs à l'ion guanidium..... 104

B-Interprétation des résultats expérimentaux..... 110

C-Utilisation des fréquences expérimentales à la détermination des constantes de force..... 113

D-Vibrations hors du plan..... 121

E-Etude de la structure électronique probable de l'ion guanidium 126

RESUME et CONCLUSION..... 133

Bibliographie..... 135

COMPARAISON des METHODES d'ETUDE des

VIBRATIONS MOLECULAIRES

(Méthode des configurations et Méthode des coordonnées symétriques)

Application au cas de l'ion guanidium

I

Le PROBLEME des VIBRATIONS FONDAMENTALES d'une MOLECULE

A-ETUDE des OSCILLATIONS FONDAMENTALES d'une MOLECULE.

L'étude des vibrations d'une molécule, mise en évidence expérimentalement, notamment dans la diffusion avec changement de longueur d'onde (effet Raman) et dans l'absorption infra-rouge, est difficile d'une façon rigoureuse. Sans trop préjuger cependant de la nature exacte de la liaison chimique, en éliminant l'influence de la structure propre des atomes, il est pourtant possible de résoudre le problème mathématique de l'étude algébrique, et plus tard numérique, de ces oscillations avec quelques hypothèses simplificatrices qui le rendront abordable.

Pour cela, nous supposerons que la molécule (ou l'ion) est constituée par n atomes réduits à des masses ponctuelles - qu'on peut isoler -, que les écarts des atomes à partir de leurs positions d'équilibre seront toujours des infiniments petits par rapport aux distances interatomiques, et que les forces de liaison seront de type classique.

1/ Etablissement des équations du mouvement.

Lorsqu'une molécule en état d'équilibre (que nous choisirons toujours comme état initial) subit des déformations, celles-ci mettent en jeu une énergie potentielle U qui dépend des variations $\varphi\alpha$ des coordonnées $x y z$ de chaque atome, soit donc $3n = N$ elongations de ce genre.

Représentons les variations $\varphi\alpha$ par $x_1, x_2, \dots, x_N$ pour les n atomes dont les masses seront $m_1, m_2, \dots, m_N$, avec $m_1 = m_2 = m_3 = \dots = m_i = m_{i+1} = m_{i+2}, \dots$. Dans ces conditions, nous pourrions écrire les premiers termes de l'énergie potentielle:

$$U(x_1 \dots x_N) = U_0 + \sum_i \left(\frac{\delta U}{\delta x_i} \right)_{x_i=0} + \sum_{ij} \left(\frac{\delta^2 U}{\delta x_i \delta x_j} \right)_{x_i=0, x_j=0} x_i x_j + \dots$$

On peut toujours prendre $U_0 = 0$. D'autre part, l'état initial

étant l'état d'équilibre, on aura : $\left(\frac{\delta U}{\delta x_i} \right)_{x_i=0} = 0$. Il restera donc :

$$2 U = \sum_{ij} \left(\frac{\delta^2 U}{\delta x_i \delta x_j} \right)_{x_i=0, x_j=0} x_i x_j = \sum A_{ij} x_i x_j \quad \text{avec} \quad A_{ij} = A_{ji}$$

Si d'autre part, nous écrivons l'énergie cinétique

$$2T = \sum_i m_i \dot{x}_i^2$$

les équations de LAGRANGE fourniront N équations du type

$$m_i \ddot{x}_i = - \sum A_{ij} x_j$$

2/ Résolution des équations du mouvement dans l'hypothèse harmonique.

On sait qu'un tel système d'équations différentielles admet des solutions du type harmonique :

$$x_i = \alpha_i \cos(\omega t + \varphi_i)$$

Comme $\ddot{x}_i = -\omega^2 x_i$ les équations précédentes peuvent s'écrire :

$$\sum_j A_{ij} x_j - m_i \omega^2 x_i = 0$$

Nous arrivons ainsi à un système de N équations linéaires à N inconnues. Pour qu'il ait une solution différente de $x_1 = x_2 = \dots = x_N = 0$ il faut que son déterminant soit nul et que l'on ait :

$$\begin{vmatrix} A_{11} - m_1 \omega^2 & A_{12} & \dots & A_{1N} \\ A_{12} & A_{22} - m_2 \omega^2 & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{1N} & \dots & \dots & A_{NN} - m_N \omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

Le développement de ce déterminant - appelé déterminant séculaire - fournit une équation aux fréquences, dite aussi équation séculaire. Elle est a priori du N^{e} degré et fournira N valeurs de ω , distinctes ou non suivant les cas. En réalité, ces N fréquences correspondent aux $N(3n)$ degrés de liberté de la molécule. Or celle-ci peut prendre trois mouvements de translation et trois mouvements de rotation (autour du centre de gravité). Donc, six de ces fréquences seront nulles et nous serons ramenés à une équation de degré $(N-6)$ ou $(3n-6)$

Malgré cette discrète simplification, les difficultés du problème restent importantes. Nous avons une équation de degré $(3n-6)$, avec $N(N+1)/2$ coefficients. Quel que soit le problème réel que l'on se soit posé : recherches de fréquences a priori, ou recherches des constantes dynamiques à l'aide des résultats expérimentaux toujours incomplets, il deviendra très vite quasi insoluble dès que le nombre des atomes devient élevé. Si on étudie une molécule à 10 atomes, l'équation est du 24^e degré et le nombre de coefficient de 300.

3/ Coordonnées normales du mouvement.

a) Définition :

En dehors des approximations que l'on pourra faire sur les coefficients par simplification des hypothèses dynamiques relatives à l'expression de l'énergie potentielle, on a cherché à simplifier le problème par des changements de coordonnées.

En l'espèce, on va chercher à transformer les formes quadratiques de U et de T en somme de termes carrés. On pose d'abord $X_i = \sqrt{m_i} x_i$ et on aura $2T = \sum \dot{X}_i^2$ $2U = \sum a_{ij} X_i X_j$; $X_1, X_2, \dots, X_N$ sont les coordonnées cartésiennes pondérées du mouvement.

Pour transformer $2U$, il est toujours possible d'effectuer un changement de variable réduisant $2U$ à une somme de termes carrés et ne modifiant pas $2T$. On aura et on écrira, sous forme matricielle : $[q] = [A] [x]$

$$[q] = \begin{bmatrix} q_1 \\ q_2 \\ \vdots \\ q_N \end{bmatrix} \quad [x] = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_N \end{bmatrix} \quad A = \begin{bmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} & \dots & \alpha_{1N} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \alpha_{N1} & \dots & \dots & \alpha_{NN} \end{bmatrix}$$

Il suffit pour cela que la matrice A soit orthogonale. En effet, l'orthogonalité d'une matrice entraîne :

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{1i} \alpha_{1k} + \alpha_{2i} \alpha_{2k} + \dots + \alpha_{Ni} \alpha_{Nk} &= \delta_{ik} \\ \alpha_{i1} \alpha_{k1} + \dots + \alpha_{iN} \alpha_{kN} &= \delta_{ik} \end{aligned} \right\} \delta_{ik} \text{ symbole de Kronecker} \quad \begin{cases} 0 \text{ si } i \neq k \\ 1 \text{ si } i = k \end{cases}$$

L'inverse d'une telle matrice est égale à sa transposée : $A^{-1} = A^t$ et dans ces conditions :

$$[x] = [A^{-1}] \cdot [q] = [A^t] \cdot [q]$$

$$\text{ou } X_1 = \alpha_{11} q_1 + \dots + \alpha_{N1} q_N$$

$$\dots \dots \dots$$

$$X_N = \alpha_{1N} q_1 + \dots + \alpha_{NN} q_N$$

Si dans U et dans T , on remplace les X par les q , par suite des relations d'orthogonalité, seuls vont rester les termes carrés et on aura

$$2T = \sum \dot{q}_k^2 \quad 2U = \sum \lambda_k q_k^2$$

Les équations du mouvement se ramèneront à N expressions du type $\ddot{q}_k + \lambda_k q_k = 0$ qui donnent :

$$q_k = \Psi_k \cos(\sqrt{\lambda_k} t + \Psi_k)$$

Le déterminant séculaire devient :

$$\begin{vmatrix} \lambda_1 - \omega^2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2 - \omega^2 & \dots & 0 \\ & & \ddots & \\ & & & \lambda_{N-6} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

avec bien entendu 6 de ces λ_k qui seront nuls pour obtenir les fréquences nulles correspondant aux trois translations et aux trois rotations. L'équation s'écrit alors :

$$(\lambda_1 - \omega^2)(\lambda_2 - \omega^2) \dots (\lambda_{N-6} - \omega^2) = 0$$

b) Description des oscillations normales :

La forme évidemment attrayante de l'équation séculaire que nous venons d'obtenir ne doit pas nous faire oublier que les difficultés pratiques sont restées les mêmes. Il semble en effet qu'il ne reste plus que

$N-6$ coefficients (les λ). En réalité, ces derniers dépendent de A et, compte tenu des relations d'orthogonalité, donneront ensemble autant de coefficients que précédemment. Mais nous allons voir que la description des oscillations ainsi obtenues (oscillations normales) est extrêmement simple à connaître et à préciser.

- Oscillations simples :

Supposons que tous les coefficients λ_k soient différents. Il y a alors $3n-6$ racines différentes dans l'équation séculaire et le mouvement de la molécule le plus général consiste en une somme de $3n-6$ mouvements indépendants les uns des autres (les atomes décrivent des trajectoires apparemment désordonnées, mais qui sont la résultante de ces vibrations normales).

Ces mouvements fondamentaux sont les oscillations (ou vibrations) fondamentales (ou normales ou principales) de la molécule et elles sont alors dites simples. A chaque oscillation fondamentale correspond une coordonnée normale et les coordonnées cartésiennes pondérées qui en résultent sont de la forme :

$$X_1^k = \alpha_{1k} q_k \quad \dots \quad X_N^k = \alpha_{Nk} q_k$$

Les différents atomes décrivent des trajectoires rectilignes qui sont en phase (en particulier, ils passent tous ensemble par leur position d'équilibre).

Chaque oscillation fondamentale dépendra de deux paramètres arbitraires ψ_k et ϕ_k . ψ_k en particulier est lié à l'énergie associée à cette oscillation. En effet :

$$(X_1^k)^2 + (X_2^k)^2 + \dots + (X_N^k)^2 = q_k^2 \quad \text{donc} \quad \omega_k = \lambda_k \frac{Q_k}{2}$$

Q_k dépend des conditions initiales.

- Oscillations dégénérées :

Il arrive que pour des raisons géométriques, certains coefficients λ_k soient égaux entre eux. L'équation séculaire a alors une racine multiple. Les oscillations sont dites dégénérées, doublement si la racine est double, ... etc... Notons qu'il s'agit là d'une dégénérescence due à la structure même de la molécule. On l'appelle dégénérescence essentielle, par opposition à la dégénérescence accidentelle qui se produit lorsqu'on donne à certaines constantes dynamiques des valeurs qui peuvent fortuitement égaliser deux ou plusieurs racines. Seule la dégénérescence essentielle est ici en cause et les oscillations qui en résultent vont présenter certaines propriétés.

Nous avons alors, pour une oscillation doublement dégénérée (par ex.)

$$q_1 = Q_1 \cos(\omega t + \varphi_1) \quad q_2 = Q_2 \cos(\omega t + \varphi_2)$$

et les coordonnées pondérées. $X_1 = \alpha_{11} q_1 + \alpha_{12} q_2$

$$X_N = \alpha_{N1} q_1 + \alpha_{N2} q_2$$

Ces deux mouvements sont mutuellement orthogonaux. Si on fait un changement de variable orthogonal, c'est-à-dire tel que :

$$q_1 = q'_1 \cos \theta + q'_2 \sin \theta$$

$$q_2 = -q'_1 \sin \theta + q'_2 \cos \theta$$

les énergies potentielles ($\lambda (q_1^2 + q_2^2)$) et cinétique ($\dot{q}_1^2 + \dot{q}_2^2$) ne sont pas modifiées. La valeur de ω reste la même. Les mouvements obtenus par un tel changement de variables sont d'ailleurs orthogonaux entre eux. On pourra donc trouver une infinité de couples de coordonnées normales orthogonales entre elles.

De toutes façons, nous aurons toujours les 4 paramètres Q_1 et Q_2 , φ_1 et φ_2 . Ici, pour définir Q_1 et Q_2 , la connaissance de l'énergie ne suffira plus. Donc, pour une énergie déterminée, il pourra y avoir des trajectoires de formes différentes.

Pour un atome donné (le 1er par exemple), les trois coordonnées X_1 , X_2 , X_3 doivent vérifier le système :

$$X_1 = \alpha_{11} q_1 + \alpha_{12} q_2$$

$$X_2 = \alpha_{21} q_1 + \alpha_{22} q_2$$

$$X_3 = \alpha_{31} q_1 + \alpha_{32} q_2$$

Pour que ce système de trois équations à 2 inconnues ait une solution nous devons avoir :

$$X_1 (\alpha_{21} \alpha_{32} - \alpha_{22} \alpha_{31}) + X_2 (\alpha_{11} \alpha_{32} - \alpha_{12} \alpha_{31}) + X_3 (\alpha_{11} \alpha_{22} - \alpha_{12} \alpha_{21}) = 0$$

C'est, pour autant que l'on ait pas simultanément :

$$\alpha_{21} \alpha_{32} - \alpha_{22} \alpha_{31} = \dots = 0,$$

l'équation d'un plan passant par l'origine (position d'équilibre) et dont l'orientation est indépendante des paramètres arbitraires de q_1 et q_2 . Donc, dans le cas général, le mouvement final sera une ellipse dont le plan sera fixe, mais dont les dimensions et l'ellipticité seront arbitraires. Cette ellipse pourra même se réduire à une droite si par exemple une des amplitudes est nulle.

Dans le cas d'oscillations triplement dégénérées, on trouvera là encore, dans le cas plus général, un mouvement elliptique mais qui cette fois-ci, se produira dans un plan arbitraire.

En conclusion, nous voyons que l'utilisation des coordonnées normales conduit à un aspect mathématique du problème particulièrement simple. Mais nous n'avons guère avancé pour autant, étant donné les difficultés que présente à ce stade là, la recherche des coordonnées normales. Les véritables simplifications ne seront sensibles qu'en appliquant à ces coordonnées normales, certaines propriétés géométriques de la molécule, en particulier de symétrie.

B-UTILISATION de la SYMETRIE de la MOLECULE pour FIXER la FORME et le NOMBRE des OSCILLATIONS FONDAMENTALES. (4)

Nous savons qu'une molécule, quelle que soit sa complexité, n'est pas un agrégat d'atomes disposés d'une façon quelconque. Il y a toujours dans une molécule au repos, une répartition géométrique des atomes qui constitue ce que l'on appelle les caractères de symétrie de la molécule, ou la symétrie de la molécule.

Lorsque cette molécule effectue une oscillation fondamentale, il n'y a aucune raison, a priori, pour que au cours de cette oscillation, ces caractères de symétrie soient conservés, en totalité ou en partie. Une opération de symétrie bien déterminée, qui, auparavant, reproduisait la configuration initiale en donnera, au cours de cette oscillation, une configuration bien distincte.

Distincte mais pas quelconque. En effet, une opération de symétrie ne modifie ni les distances des atomes, ni leur vitesse. Dans ces conditions, l'énergie potentielle et l'énergie cinétique demeureront invariantes. Donc, la nouvelle configuration sera elle aussi une forme possible de l'oscillation, fondamentale considérée.

Entre les X et les q de la configuration initiale, nous avons :

$$X = D \cdot q$$

Entre les X' et les q' de la configuration symétrique, nous devons avoir :

$$X' = D \cdot q'$$

Il s'en suivra donc pour les oscillations fondamentales des formes bien déterminées.

1/ Cas des oscillations simples.

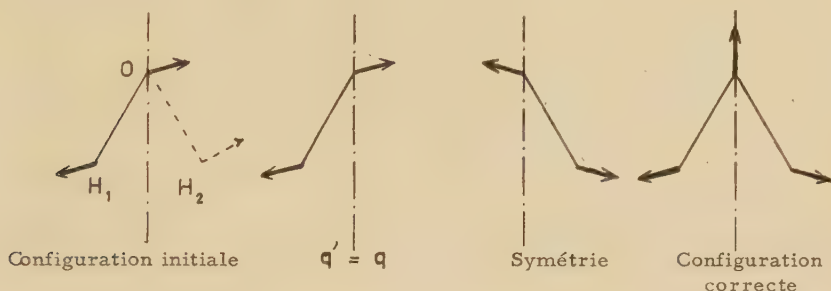
On peut raisonner inversement et chercher les transformations que

dans ces conditions, on peut imposer à q pour obtenir la configuration symétrique.

Si on a affaire à une oscillation fondamentale simple, pour assurer la conservation de U et de T , on doit avoir : $q^2 = q'^2$, donc $q = \pm q'$

a) Cas de $q' = q$:

La nouvelle configuration est identique à l'ancienne. Donnons un exemple avec la molécule d'eau (symétrique des $2H$ par rapport à un axe binaire passant par O).



Dans ce cas (l'exemple le justifie), on dit que l'oscillation est symétrique par rapport à l'élément de symétrie (ici l'axe binaire).

b) Cas où $q' = -q$:

Pour obtenir la nouvelle configuration, on change de signe celle de l'ancienne. On dit que l'oscillation est anti-symétrique par rapport à l'élément de symétrie. Notons enfin qu'une molécule pouvant posséder plusieurs éléments de symétrie (Centres, Plans, Axes), une oscillation pourra être symétrique par rapport à certains éléments, antisymétriques par rapport à d'autres.

Lorsqu'elle est symétrique par rapport à tous les éléments de symétrie, elle est dite totale symétrique.

2) Cas des oscillations dégénérées.

Supposons, pour fixer les idées, qu'il s'agisse d'oscillations doublement dégénérées. Dans ces conditions, les deux nouvelles coordonnées normales q'_1 et q'_2 doivent être reliées aux anciennes par :

$$q_1^2 + q_2^2 = q_1'^2 + q_2'^2$$

C'est donc une transformation orthogonale que l'on doit faire subir à q_1 et q_2

$$q'_1 = q_1 \cos \theta + q_2 \sin \theta$$

$$q'_2 = -q_1 \sin \theta + q_2 \cos \theta$$

Or une oscillation doublement dégénérée apparaît généralement par suite d'une symétrie d'ordre p . Il faut donc que p oscillations de symétrie redonnent la configuration initiale.

$$\text{Donc } p\theta = 2k\pi \quad \text{ou} \quad \theta = 2k \frac{\pi}{p}$$

Par exemple, si $p=3$, trois solutions possibles a priori :

$$k=0 \rightarrow q'_1 = q_1 \quad q'_2 = q_2$$

$$k=\pm 1 \rightarrow \theta = \pm \frac{2\pi}{3} \quad \text{donc deux relations possibles :}$$

$$\begin{cases} q'_1 = -\frac{q_1}{2} + \frac{\sqrt{3}}{2} q_2 \\ q'_2 = -\frac{\sqrt{3}}{2} q_1 - \frac{q_2}{2} \end{cases} \quad \begin{cases} q'_1 = -\frac{q_1}{2} - \frac{\sqrt{3}}{2} q_2 \\ q'_2 = \frac{\sqrt{3}}{2} q_1 - \frac{q_2}{2} \end{cases}$$

Ces deux transformations sont identiques, puisqu'elles reviennent à permuter q_1 et q_2 $k=\pm 2 \quad \theta = \pm \frac{4\pi}{3} = \pm \frac{2\pi}{3}$
Les transformations sont identiques aux précédentes.

La symétrie permet donc de déterminer θ , donc de connaître la loi de transformation de q_1 ou q_2 .

3/ Dénombrement des oscillations fondamentales de chaque type dans une molécule.

A partir de ces considérations, nous voyons que chaque type de symétrie entraîne pour certains atomes la possibilité de certains types de vibration : symétrique, antisymétrique, dégénérée. On pourra alors décomposer la molécule en un certain nombre de familles d'atomes et on recherchera pour chaque famille, les possibilités d'existence de chaque type de vibration.



C'est ainsi que pour H_2O , nous aurons deux familles

$O = 1$ point sur l'axe

$H_1 H_2 =$ points généraux

et il y aura 6 paramètres.

Il reste donc trois mouvements possibles puisque trois paramètres. Or la translation suivant Ox est total-symétrique. Il reste donc deux oscillations symétriques de fréquence non nulle.

Les oscillations antisymétriques entraînent : $x_0 = 0$

$$x_1 = -x_2$$

$$y_1 = y_2$$

donc trois mouvements antisymétriques possibles. Or la translation suivant Oy est antisymétrique, de même que la rotation autour du centre de gravité. Il reste donc une oscillation antisymétrique de fréquence non nulle.

En plus de la possibilité de dénombrer et de classer les oscillations les propriétés de symétrie de la molécule peuvent souvent entraîner des simplifications dans le calcul de l'énergie potentielle.

Quoiqu'il en soit, il est possible, à partir de ces principes, de mettre sur pied, par la connaissance de tous les éléments de symétrie de la molécule, une classification d'un dénombrement des oscillations qui vont de toute évidence en faciliter le calcul.

Il reste qu'on a pensé qu'une utilisation plus rationnelle et plus systématique de la symétrie de la molécule était possible. Nous allons voir qu'on y est arrivé en considérant que les opérations de symétrie de la molécule constituaient un groupe et en appliquant à ce groupe les propriétés tirées de la théorie des groupes.

La THEORIE des GROUPES et ses APPLICATIONS à l'ETUDE des VIBRATIONS (3)(6)

A-Les GROUPES d'OPERATIONS de SYMETRIE et leurs PROPRIETES.

1/ Définition d'un groupe de symétrie et de ses représentations.

a) Définition d'un groupe :

Rappelons qu'un groupe est constitué par une collection d'éléments satisfaisant aux propriétés suivantes :

- On peut faire correspondre à deux éléments **A** et **B** , pris dans un certain ordre, un troisième élément **C** qui appartient aussi à la collection. On pose : $B.A = C$. Cette correspondance, par ses modalités bien précises, constitue la multiplication du groupe. Elle est associative mais, en général, non commutative.

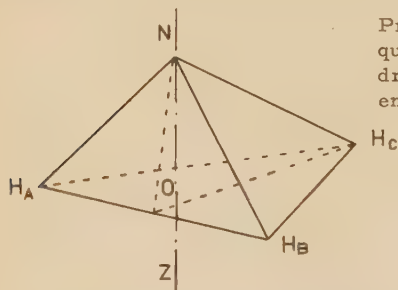
- Il existe dans la collection, un élément unité **E** tel que $E.X = X.E = X$, **X** étant un élément quelconque de la collection.

- Tout élément **X** de la collection possède un inverse X^{-1} , appartenant à la collection et tel que : $X^{-1}.X = E = X.X^{-1}$

Le nombre des éléments de la collection constitue l'ordre du groupe.

b) Application aux éléments de symétrie d'une molécule :

Si nous considérons une molécule, possédant un certain nombre de propriétés de symétrie, l'ensemble des opérations de symétrie qui la transforme en elle-même, constitue un groupe que l'on appelle "groupe des opérations de symétrie", ou "groupe de symétrie".



Prenons comme exemple la molécule NH_3 qui se présente sous la forme d'un tétraèdre à base équilatérale. On peut y mettre en évidence six opérations de symétrie :

- l'opération identité **E**
- 3 rotations autour des 3 plans de symétrie binaire passant par **Oz** et H_A, H_B, H_C , soient **A B C**
- 2 rotations de $2\pi/3$ et $4\pi/3$ autour de **Oz** soient **D** et **F**

Ces six opérations constituent un groupe d'opérations de symétrie. Nous définirons en effet la multiplication du groupe par l'exécution succes-

sive des opérations caractérisées par chacun des éléments : par exemple, l'opération A , suivie de B (BA); donnera, on le voit, F . De même $C.B = D$. On peut ainsi trouver toutes les correspondances possibles et les reproduire sur un tableau qui fera la table de multiplication du groupe. Cette table nous montre que les trois conditions d'existence d'un groupe sont réalisées :

	E	A	B	C	D	F
E	E	A	B	C	D	F
A	A	E	F	D	C	B
B	B	D	E	F	A	C
C	C	F	D	E	A	B
D	D	B	C	A	F	E
F	F	C	A	B	E	D

- Toutes les multiplications possibles entre les éléments du groupe redonnent un élément du groupe.

- Il existe un élément unité (opération identité) et on a toujours $E X = X E = E$ pour tout élément du groupe

- Tout élément du groupe peut être multiplié par un autre élément du groupe qui redonne la figure initiale. Ainsi : $A.A = E, F.D = E$

On écrira : $A^{-1} = A \quad D^{-1} = F$

On remarquera en outre, sur la table, que les éléments $E \ D \ F$ peuvent s'isoler et qu'à eux trois, ils satisfont toutes les propriétés des groupes. On dit que ces trois éléments constituent un sous-groupe.

c) Représentation d'un groupe :

- Notion d'isomorphie et d'homomorphie.

Chacune des opérations de symétrie peut être représentée par une transformation analytique des coordonnées d'un point $M(x \ y \ z)$ qui au cours de cette opération devient $M'(x' \ y' \ z')$ ce qui revient à représenter chacune des opérations par une correspondance analytique. Nous aurons ainsi :

$$\text{II} \left\{ \begin{array}{llllll} \begin{array}{l} E \\ x' = x \\ y' = y \end{array} & \begin{array}{l} A \\ x' = -x \\ y' = y \end{array} & \begin{array}{l} B \\ x' = \frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y \\ y' = \frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y \end{array} & \begin{array}{l} C \\ x' = \frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y \\ y' = \frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y \end{array} & \begin{array}{l} D \\ x' = -\frac{1}{2}x + \frac{\sqrt{3}}{2}y \\ y' = -\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y \end{array} & \begin{array}{l} F \\ x' = -\frac{1}{2}x - \frac{\sqrt{3}}{2}y \\ y' = \frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y \end{array} \end{array} \right. \text{III}$$

$$\text{I} \left\{ \begin{array}{llllll} z' = z & z' = -z & z' = -z & z' = -z & z' = z & z' = z \end{array} \right.$$

ou, sous forme matricielle :

$$\begin{bmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \begin{array}{l} E \\ A \\ B \\ C \\ D \\ F \end{array} \quad \begin{array}{l} x' = E x \\ x' = A x \\ x' = B x \\ x' = C x \\ x' = D x \\ x' = F x \end{array} \quad \text{avec}$$

$$E = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad A = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad B = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad C = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad D = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad F = \begin{bmatrix} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Il est évident que E, A, B, C, D, F constituent un groupe G qui, en vertu de la règle de multiplication des matrices, a la même table de multiplication que $G(A, B, C, D, F)$, on dit que G et G

sont isomorphes.

Si maintenant, au lieu de considérer l'ensemble III des relations (constitué par I et II), nous ne considérons que la relation I (relative aux $\mathbf{z}$), on peut envisager la correspondance suivante :

$$\begin{bmatrix} E & D & F \end{bmatrix} \text{ avec } \mathbf{z}' = \mathbf{z} \qquad \begin{bmatrix} A & B & C \end{bmatrix} \text{ avec } \mathbf{z}' = -\mathbf{z}$$

Les deux matrices qui définissent cette correspondance - ici $\begin{bmatrix} +1 \\ -1 \end{bmatrix}$ et $\begin{bmatrix} -1 \\ +1 \end{bmatrix}$, déterminent un groupe $\tilde{G}$, qui est dit homomorphe de G . On voit que l'homomorphie est caractérisée par le fait que si à un élément de G correspond un élément de $\tilde{G}$, à un élément de $\tilde{G}$ correspondent plusieurs éléments de G .

- Définition des représentations d'un groupe :

Les groupes constitués par des matrices représentant des transformations dans un espace à d dimensions isomorphes ou homomorphes d'un groupe G , constituent des représentations de ce groupe. d est le degré de la représentation et les variables qui subissent la transformation sont les bases de la représentation.

Dans l'exemple précédent :

- La représentation (I) est une représentation à 1 dimension avec 1 paramètre de base $\mathbf{z}$
- La " (II) " " 2 dimensions avec 2 paramètres de base $\mathbf{x}, \mathbf{y}$
- La " (III) " " 3 dimensions avec 3 paramètres de base $\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}$

Notons que ce ne sont pas les seules. On peut en imaginer d'autres, avec des bases et des coefficients qui peuvent n'être plus réels. De toutes façons les seules que nous envisagerons présenteront un caractère particulier que nous allons préciser.

Les transformations linéaires envisagées précédemment conservent évidemment la longueur des vecteurs ($x^2 + y^2 + z^2 = x'^2 + y'^2 + z'^2$). Les matrices qui les représentent sont dites orthogonales (nous savons qu'il s'en suit $A^{-1} = A_t$). Les autres transformations, en particulier celles à termes complexes, doivent aussi posséder cette même propriété. On montre qu'il faut que $A_t = A$. De telles matrices sont dites unitaires. Lorsque les transformations sont réelles, les matrices sont à la fois orthogonales et unitaires. On montre d'ailleurs que l'on peut toujours, par un changement de variable, transformer une représentation de groupe quelconque en une représentation unitaire.

- Représentations réductibles et irréductibles :

En reprenant l'exemple précédent, on voit que la représentation III a été décomposée en deux représentations I et II. Cela provient du fait que les $\mathbf{z}$ sont séparés des $\mathbf{x}$ et des $\mathbf{y}$. En termes matriciels, du fait que toutes les matrices de III peuvent subir la même partition :

$$A_{III} = \left[\begin{array}{c|c} A_I & 0 \\ \hline 0 & A_{II} \end{array} \right] \quad B_{III} = \left[\begin{array}{c|c} B_I & 0 \\ \hline 0 & B_{II} \end{array} \right]$$

On dit que l'on a réduit la représentation III qui est une représentation réductible. Lorsque cette réduction est impossible, quels que soient les paramètres de base, la représentation est dite irréductible.

2/ Propriétés des représentations irréductibles :

a) Opération de similarité :

Nous venons de voir qu'une représentation est irréductible lorsque la réduction est impossible quels que soient les paramètres de base. On peut en effet par un changement de coordonnées modifier les paramètres de façon à obtenir ce que l'on appelle une représentation équivalente. De telles modifications (Similarity Transformation dans la littérature anglo-saxonne), dont nous allons préciser le processus, sont appelées opérations de similarité (3).

Soit $X] = A X]$ un élément d'une représentation. Les nouveaux paramètres s'obtiendront à partir des anciens par $Y] = R X]$. Nous obtiendrons Y' en fonction de Y de la façon suivante :

- On exprimera d'abord les X en fonction des Y $X] = R^{-1} Y]$
- On exprimera la correspondance entre les Y et les X $X] = A X] = A R Y]$
- On exprimera les Y' en fonction des Y $Y'] = R A R^{-1} Y]$

ce qui revient à faire

$$Y'] = A' Y] \quad \text{avec} \quad A' = R A R^{-1}$$

On dira que A' est le conjugué de A par rapport à R , A' devant être unitaire A l'étant, R doit l'être aussi.

Le groupe constitué par les matrices A' est bien entendu isomorphe de G et de G . Les deux représentations sont équivalentes et il n'y a que lorsqu'aucune des représentations équivalentes d'une représentation donnée n'est réductible que l'on peut dire que la représentation initiale est irréductible.

b) Classes d'un groupe :

Supposons que nous prenions comme matrice R une des matrices constituant la représentation de G . Nous construirons ainsi des éléments du type

$$X Y X^{-1}$$

Si nous choisissons A par exemple, on obtient :

$$E A E^{-1} = A \quad A A A^{-1} = A \quad B A B^{-1} = C \quad C A C^{-1} = B \quad D A D^{-1} = B \quad F A F^{-1} = C$$

Les éléments $A B C$ ainsi obtenus constituent une classe : quel que soit l'élément de la classe choisi, on obtient la même collection d'éléments, et ceci parce que

$$A X A^{-1} = Y \quad \text{entraîne} \quad A X = Y A \quad \text{et} \quad X = A^{-1} Y A$$

On trouverait que D et F d'une part, E d'autre part constituent chacun une classe.

Les éléments de symétrie constituant une classe présentent - on le voit en se rapportant à la définition de G - d'étroites analogies. Cela provient d'une propriété plus générale des éléments d'une classe ; si une figure (S) reste invariante au cours de X , la transformation (S') et (S) par rapport à A reste aussi invariante au cours de $y = A \times A^{-1}$.

Ceci nous montre qu'on obtiendra tous les éléments d'une classe en faisant agir sur un quelconque des éléments de symétrie tous les autres éléments de symétrie du groupe. De plus, les matrices d'une représentation associée aux éléments d'une même classe sont équivalentes.

c) Relations d'orthogonalité dans les représentations irréductibles d'un groupe

Reprenons le groupe G des éléments de symétrie de NH_3 . Adjoignons aux représentations (I) et (II) la représentation identique. Nous avons ainsi trois représentations que nous admettons être les représentations irréductibles du groupe, soient : T_1, T_2, T_3

	E	A	B	C	D	F
T_1	1	1	1	1	1	1
T_2	1	-1	-1	-1	1	1
T_3	$\begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & -\sqrt{3} \\ 2 & 2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} 1 & \sqrt{3} \\ 2 & 2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & \sqrt{3} \\ 2 & 2 \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} -1 & -\sqrt{3} \\ 2 & 2 \end{bmatrix}$

Appelons $T_i(X)$ la matrice de l'élément (X) dans la i ème représentation et $T_i(X)_{mn}$ le terme $m n$ de cette matrice.

On voit que l'on a :

$$\sum_x T_1(X)_{11} T_1(X)_{11} = 6 \quad \sum_x T_3(X)_{11} T_3(X)_{11} = 3 \quad \sum_x T_3(X)_{21} T_3(X)_{21} = 3$$

$$\sum_x T_2(X)_{11} T_2(X)_{11} = 6 \quad \sum_x T_3(X)_{12} T_3(X)_{12} = 3 \quad \sum_x T_3(X)_{22} T_3(X)_{22} = 3$$

La généralisation de ces résultats, dont la démonstration sortirait du cadre de cet exposé (lemmes de SCHUR) conduit à :

$$\sum T_i(X)_{mn} T_i(X)_{mn} = \frac{g}{d_i} \quad \frac{g}{d_i} \text{ étant l'ordre du groupe le degré de la représentation.}$$

On voit de même que :

$$\sum T_1(X)_{11} T_2(X)_{11} = 0 \quad \sum T_1(X)_{11} T_3(X)_{11} = 0 \quad \sum T_3(X)_{11} T_3(X)_{12} = 0$$

ce qui, en généralisant comme précédemment, peut s'écrire :

$$\sum T_i(X)_{mn} T_j(X)_{m'n'} = 0$$

lorsqu'au moins un des indices i, m, n diffère de j, m', n'

On peut grouper ces résultats dans une même formule :

$$\sum T_i(X)_{mn} \sqrt{\frac{g}{d_i}} T_j(X)_{m'n'} \sqrt{\frac{g}{d_j}} = \delta_{ij} \delta_{mn'} \delta_{m'n}$$

En d'autres termes, et ceci justifiera le titre du paragraphe, si l'on considérait les coefficients $T_i(X)_{mn}$ (au nombre de g) comme les g composants d'un vecteur dans un espace à g dimensionset de longueur égale à $\frac{g}{d_i}$, cette formule indique que ces vecteurs sont mutuellement orthogonaux et de longueur unité.

Or si n est le nombre de représentations irréductibles, $d_1, d_2, \dots, d_n$ leur degré, le nombre de ces vecteurs est $d_1^2 + d_2^2 + \dots + d_n^2$

Ce nombre est précisément égal ou inférieur aux dimensions g de l'espace. On peut démontrer - nous l'admettons - qu'il y a effectivement et uniquement égalité et que l'on a : $d_1^2 + d_2^2 + \dots + d_n^2 = g$

3/ Théorie des caractères :

Tout ce que nous venons de préciser supposait implicitement la connaissance de toutes les représentations irréductibles d'un groupe. En réalité la connaissance de toutes ces représentations à partir d'une représentation réductible est un problème mathématique long et pénible. On préfère essayer de connaître à l'avance les représentations irréductibles qui vont intervenir dans la représentation à réduire et le nombre de fois où elles vont intervenir. C'est le but de la théorie des caractères.

a) Définition :

On appelle "caractère d'une représentation" la trace de sa matrice. Pour une représentation i et l'élément X , c'est

$$\chi_i(X) = \sum_{n=1}^{d_i} T_i(X)_{nn}$$

Cette définition est valable pour toute représentation, réductible ou non. Pour les trois représentations T_1, T_2, T_3 , on trouve :

	E	A	B	C	D	F
T_1	1	1	1	1	1	1
T_2	1	-1	-1	-1	1	1
T_3	2	0	0	0	1	1

b) Relations d'orthogonalité :

On peut écrire les relations d'orthogonalité déjà précisées en les appliquant uniquement à la première diagonale. Pour une représentation, on a :

$$\sum_X T_i(X)_{nn} T_j(X)_{nn} = \frac{g}{d_i} \quad \sum_X T_i(X)_{nn} T_j(X)_{nn} = 0 \text{ et en sommant } \sum_X \chi_i(X) \chi_j(X) = g$$

Pour deux représentations différentes

$$\sum_X T_i(X)_{nn} T_j(X)_{nn} = 0 \quad \sum_X T_i(X)_{nn} T_j(X)_{nn} = 0 \text{ d'où } \sum_X \chi_i(X) \chi_j(X) = 0$$

Ces deux relations peuvent se grouper en une formule unique que l'on peut étendre aux cas des représentations complexes (mais unitaires)

$$\sum \chi_i(\overline{X}) \chi_j(X) = g_i \delta_{ij}$$

Les g caractères d'une représentation peuvent ainsi être envisagés comme les g composants d'un vecteur à g dimensions. Ces g vecteurs sont mutuellement orthogonaux si les représentations sont irréductibles.

c) Caractères des représentations équivalentes :

Les caractères d'une représentation ne se modifient pas à la suite d'un changement de coordonnées. Soit en effet A la matrice de la transformation, $\chi(A) = \sum \sigma_{jj}$ son caractère. Au cours du changement de coordonnées

A devient B avec $B = R A R^{-1} = R.S \quad (S = A.R^{-1})$

Nous avons : $\chi(B) = \sum_i b_{ii} = \sum_j r_{ij} s_{ji} = \sum_{ijk} r_{ij} a_{jk} (R^{-1})_{ki} = \sum_{jk} a_{jk} \sum_i r_{ij} (R^{-1})_{ki}$

Or : $\sum_i r_{ij} (R^{-1})_{ki} = 0$ si $j \neq k = 1$ si $j = k$ donc $\chi(B) = \sum_j a_{jj} = \chi(A)$

On en tire les conséquences importantes suivantes :

- Pour une représentation donnée, les divers éléments d'une même classe ont les mêmes caractères.

- Des représentations irréductibles distinctes ne peuvent avoir le même ensemble de caractères.

d) Cas des représentations réductibles :

Dans le cas d'une représentation réductible, nous savons que par un changement de variable, nous pourrions la décomposer en certain nombre de représentations irréductibles, intervenant chacune $a_1, a_2, \dots, a_N$ fois dans la représentation. On a alors :

$$\chi(X) = a_1 \chi_1(X) + a_2 \chi_2(X) + \dots + a_N \chi_N(X) \text{ ou } \sum_j \bar{\chi}_j(X) \chi_j(X) = \sum_j \bar{\chi}_j(X) \sum_j a_j \chi_j(X)$$

Si on se reporte aux relations d'orthogonalité, cette dernière expression est égale à $a_j g$. Donc :

$$a_j = \frac{1}{g} \sum_X \bar{\chi}_j(X) \chi_j(X)$$

Si la représentation initiale est irréductible $a_j = 1$ et $\sum \bar{\chi}(X) \chi(X) = g$

Cette relation, qui sert souvent à vérifier si une représentation est irréductible, est quelquefois appelée Critère d'irréductibilité.

e) Recherche des représentations irréductibles :

Elle est facilitée par un certain nombre de propriétés, conséquences de ce que nous venons de préciser et que nous allons grouper :

- Le nombre de représentations est égal au nombre de classes.

En effet, tous les éléments d'une même classe possèdent les mêmes caractères $[\bar{\chi}(A B A^{-1}) = \bar{\chi}(B)]$. Si C est le nombre de classes, il y aura donc C caractères distincts, donc C représentations irréductibles.

$$d_1^2 + d_2^2 + \dots + d_n^2 = g$$

- Relations d'orthogonalité, en groupant les éléments par classe. g , étant le nombre d'éléments par classe :

$$\sum g_i \bar{\chi}_i(X) \chi_j(X) = g \delta_{ij} \quad \sum g_i \chi_i(X) \chi_i(Y) = \delta_{XY}$$

f) Exemple de calcul de caractères :

Reprenons l'exemple de NH_3 . Le groupe (C_{3v}) comporte trois classes d'éléments de symétrie :

- l'opération identique E avec 1 élément E

- 2 axes de symétrie ternaire $2C_3$ avec 2 éléments D et F
- 3 plans de symétrie binaire $3\sigma_v$ avec 3 " A B C

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
T_1	1	1	1
T_2	1	a	b
T_3	1	c	d

↓

	1	1	1
	1	1	1
	2	-1	0

$g = 6$ et il y a trois représentations irréductibles.

Donc : $d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 = 6$

Mais : $d_1 = 1$ (identité). Donc :

$$d_2^2 + d_3^2 = 5 \quad d_2 = 1 \quad d_3 = 2$$

Nous retrouvons les trois représentations :

- 2 unidimensionnelles T_1 et T_2
- 1 bidimensionnelle T_3

On peut ici déterminer a, b, c, d à l'aide des relations d'orthogonalité :

$$\sum g_e x_i(T_1) x_i(T_2) = 0 \rightarrow 1 + 2a + 3b = 0 \quad \sum g_e x_i(T_2) x_i(T_3) = 0 \rightarrow 2 + 2c + 3d = 0$$

$$\sum g_e x_i(T_2) x_i(T_2) = g \rightarrow 1 + 2a^2 + 3b^2 = 6 \quad \sum g_e x_i(T_3) x_i(T_3) = g \rightarrow 4 + 2c^2 + 3d^2 = 6$$

On en déduit $a = 1 \quad b = 1 \quad d = 0 \quad c = -1$
et on peut compléter le tableau.

Nous verrons d'ailleurs que l'on peut aussi retrouver les caractères en traduisant analytiquement les opérations de symétrie.

B-APPLICATION à l'ETUDE des OSCILLATIONS FONDAMENTALES d'une MOLECULE. (6)

1/ Vibrations moléculaires et représentations irréductibles :

a) Cas des vibrations simples :

Nous avons vu que dans le cas d'une oscillation simple, toute opération de symétrie ne pouvait qu'imposer à la coordonnée normale q une transformation $q' = \epsilon q$ avec $\epsilon = \pm 1$. Ceci, dans le langage de la théorie des groupes, revient à dire que q constitue la base d'une représentation unidimensionnelle du groupe G constitué par les opérations de symétrie de la molécule. La matrice de la représentation sera $[+1]$ ou $[-1]$ selon qu'il s'agisse de vibration symétrique ou antisymétrique.

b) Cas des vibrations dégénérées :

Dans ce cas, les q coordonnées normales des oscillations dégénérées constituent les q paramètres de base d'une représentation multi-dimensionnelle de degré q

Par exemple, pour une oscillation doublement dégénérée, nous avons vu que toute opération de symétrie entraîne une transformation de la forme :

$$q'_1 = \xi_{11} q_1 + \xi_{12} q_2$$

$$q'_2 = \xi_{21} q_1 + \xi_{22} q_2$$

La transformation, dont la matrice est $\begin{bmatrix} \xi_{11} & \xi_{12} \\ \xi_{21} & \xi_{22} \end{bmatrix}$ est orthogonale

$$(q_1^2 + q_2^2 = q_1'^2 + q_2'^2), \text{ unitaire et évidemment irréductible.}$$

En conséquence, chaque vibration fondamentale correspondra à une représentation irréductible qui la caractérisera. L'analogie et la correspondance sont telles qu'on a pris l'habitude de les désigner identiquement et de donner à la représentation le nom du type de vibration auquel elle correspond.

2/ Dénombrement des types d'oscillation :

a) Position du problème :

Pour compléter nos informations, il faut maintenant savoir combien de fois chaque type d'oscillation va se manifester. Il est évident que si nous connaissions les coordonnées normales, il nous suffirait alors de réduire la représentation qui admet pour paramètres de base toutes les coordonnées normales de la molécule. Nous ne les connaissons pas, mais nous allons voir qu'il est possible de s'en passer.

Ce que nous connaissons, c'est une représentation. Il s'agit de celle qui est obtenue en prenant comme paramètres de base les $3n$ coordonnées cartésiennes de n atomes de la molécule. On l'appelle la représentation

$\mathbb{M}$. Il est évident que ces deux représentations, la représentation (Q) et la représentation (X) sont équivalentes et que l'on peut passer de l'une à l'autre par une opération de similarité $X] = P Q]$.

Donc, au cours d'une opération de symétrie représentée par $A] = A Q]$ comme on a $X] = P Q]$, on aura : $X] = P A P^{-1} X]$. La représentation $\mathbb{M} = P A P^{-1}$ est équivalente à A . Or $\mathbb{M}$ est directement accessible à partir des coordonnées cartésiennes, sans que l'on ait besoin de passer par les coordonnées normales et, au lieu de réduire la représentation normale, on réduira la représentation $\mathbb{M}$.

b) Réduction de $\mathbb{M}$

En fait, nous connaissons les représentations irréductibles en lesquelles $\mathbb{M}$ doit être réduite, ainsi d'ailleurs que leurs caractères. Il ne manque plus que le nombre de fois où chacune de ces représentations intervient. La connaissance des caractères de $\mathbb{M}$, jointe à la connaissance des caractères des représentations irréductibles, nous donnera les nombres tels que α_j . Tout revient donc à déterminer les caractères de $\mathbb{M}$.

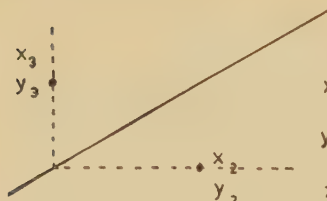
c) Principes du calcul des caractères de $\mathbb{M}$

Il suffit de traduire analytiquement chacune des opérations de symétrie. Soit une opération A du groupe G . L'opération A amène l'atome m_i sur l'atome m_p (de même nature bien entendu). Le nouveau déplacement de m_i , à partir du repos se déduira du déplacement de m_p par les relations :

$$\begin{cases} x'_i = \alpha_{ip} x_p + \beta_{ip} y_p + \gamma_{ip} z_p \\ y'_i = \alpha'_{ip} x_p + \beta'_{ip} y_p + \gamma'_{ip} z_p \\ z'_i = \alpha''_{ip} x_p + \beta''_{ip} y_p + \gamma''_{ip} z_p \end{cases}$$

et le caractère sera $\chi(A) = \alpha_{ip} + \beta'_{ip} + \gamma''_{ip}$

Seuls interviennent dans ce calcul les atomes qui restent invariants au cours de cette opération de symétrie.



Prenons par exemple une symétrie ternaire C_3

$$x'_3 = x_2 \cos 2\frac{\pi}{3} + y_2 \sin 2\frac{\pi}{3} + 0$$

$$y'_3 = -x_2 \sin 2\frac{\pi}{3} + y_2 \cos 2\frac{\pi}{3} + 0 \quad \chi(C_3) = 1 + 2 \cos 2\frac{\pi}{3} = 0$$

$$z'_3 = 0 + 0 + z_2$$

- Résultats systématiques :

Nous allons envisager, d'une façon plus générale, les différents types possibles de symétrie et en déduire les caractères qui en résultent pour un atome invariant.

- Rotation d'un angle α

$$\left. \begin{aligned} x' &= x \cos \alpha - y \sin \alpha \\ y' &= x \sin \alpha + y \cos \alpha \\ z' &= z \end{aligned} \right\} \chi = 1 + 2 \cos \alpha$$

Donc pour un axe binaire : $\alpha = \pi \quad \chi = -1$

pour un axe C_n^k : $\alpha = 2k\frac{\pi}{n} \quad \chi = 1 + 2 \cos 2k\frac{\pi}{n}$

- Rotation - réflexion d'un angle α

$$\left. \begin{aligned} x' &= x \cos \alpha - y \sin \alpha \\ y' &= x \sin \alpha + y \cos \alpha \\ z' &= -z \end{aligned} \right\} \chi = -1 + 2 \cos \alpha$$

Donc pour un axe S_n^k : $\chi = -1 + 2 \cos 2k\frac{\pi}{n}$ (uniquement pour le point fixe situé à l'intersection du plan et de l'axe).

pour une réflexion : $\chi = +1$

pour une inversion : $S^2, \chi = -1$

3/ Exemple :

Reprenons le cas de NH_3 et cherchons d'abord à déterminer les caractères de $\bar{M}$, puis essayons de dénombrer les oscillations.

Dans sa forme la plus générale, le groupe C_{3v} possède la symétrie C_1 (6 points généraux), C_3 (3 points), C_{3v} (1 point). Les opérations possibles sont l'identité E , la symétrie $2C_3$ (les 2 axes de symétrie ternaire), la symétrie $3\sigma_v$ (les 3 plans de symétrie binaire).

Les caractères seront :

pour C_1	$6 \times 3 = 18$	pour E	0	pour C_3	0	pour σ_v
C_2	$3 \times 3 = 9$	E	0	C_3	1	σ_v
C_{3v}	$3 \times 1 = 3$	E	0	C_3	1	σ_v

La molécule NH_3 ne possède pas de points ayant la symétrie C_1 . Il reste donc :

$$\chi(E) = 12 \quad \chi(C_3) = 0 \quad \chi(\sigma_v) = 2$$

	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
$C_1(6)$	18	0	0
$C_3(3)$	9	0	1
$C_{3v}(1)$	3	0	1
NH_3	12	0	2
$(1C_3 + 1C_{3v})$			

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	a_j
A_1	1	1	1	3
A_2	1	1	-1	1
E	2	-1	0	4
$\mathcal{M}$	12	0	2	

On peut grouper les résultats sur un tableau et on peut ensuite compléter le tableau des caractères de NH_3 en ajoutant ceux de $\mathcal{M}$.

On trouve ainsi les différents

$$a_j = \frac{1}{g} \sum \chi_i(x) \chi_j(x)$$

$$a_1 = \frac{1}{6} (12 \times 1 + 0 \times 1 \times 2 + 2 \times 3 \times 1) = 3$$

$$a_2 = \frac{1}{6} (12 \times 1 + 0 \times 1 \times 2 + 2 \times 3 \times (-1)) = 1$$

$$a_3 = \frac{1}{6} (12 \times 2 + 0 \times 1 \times 2 + 2 \times 3 \times 0) = 4$$

On voit qu'il y a $3 + 1 + (2 \times 4)$ mouvements possibles.

Soit : $3n$.

4/ Elimination des translations et des rotations :

Nous savons que dans l'ensemble des $3n$ oscillations fondamentales d'une molécule, il y a six mouvements d'ensemble, de fréquence nulle, correspondant aux trois translations et aux trois rotations de la molécule autour des axes. En réalité, dans la matrice colonne Q [de x] $\prod = Q$, il y a six valeurs de Q indépendantes du temps. C'est pour cela que le nombre de mouvements possibles dans l'exemple précédent est égal à 12 ($3n$) et non 6 ($3n - 6$).

Ces mouvements particuliers correspondent naturellement aux types de mouvements déjà classés. Il suffira de chercher à quels types ils appartiennent pour pouvoir les retrancher du nombre total de ces mouvements et obtenir ainsi les véritables oscillations de chaque type. Les résultats de cette recherche, faciles à obtenir, sont par ailleurs indiqués dans les tables de caractères.

Nous voyons que la théorie des groupes nous a permis d'obtenir une méthode de classification et de dénombrement des oscillations fondamentales d'une molécule. En réalité, si l'exposé en est simple, les calculs, -et partant les risques d'erreur-, en sont plus nombreux que par la méthode des degrés de liberté.

En fait, du point de vue pratique, cet inconvénient est mineur, car pour l'une et l'autre méthode, étant donné le nombre relativement restreint de types de symétrie, il a été établi à priori des tableaux donnant les résultats

utiles: nombre de vibrations, affectation des translations et des rotations à des types déterminés, caractères, etc... Il reste alors que les résultats obtenus par la théorie des groupes sont plus précis et donc plus intéressants pour le calcul dynamique.

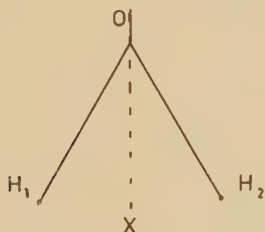
Leur utilisation peut se faire de deux façons ; La première méthode est la méthode dite des configurations, l'autre utilise les coordonnées symétriques. Sans être totalement différentes quant au fond, - ce qui est normal étant donné leur commune origine -, elles ont des processus totalement différents. Nous nous proposons de les exposer successivement pour essayer en conclusion de dire dans quel cas l'une ou l'autre des deux méthodes est préférable.

La METHODE des CONFIGURATIONS

A-EXPOSE de la METHODE1/ Considérations générales

Il faut maintenant en revenir au véritable problème, à savoir l'obtention, par une résolution dynamique convenable, d'un système d'équations différentielles, - et partant d'équation aux fréquences-, dont la solution soit au niveau des moyens mathématiques normaux. Le problème est toujours de simplifier - ou de décomposer - l'écriture des énergies potentielles et cinétiques, sans connaître nommément les coordonnées normales qui, nous le savons, nous donneraient la solution du problème.

Il est évident que les considérations de symétrie que nous avons appliquées aux oscillations elles-mêmes, vont aussi introduire des simplifications si nous les appliquons au calcul de l'énergie de déformation (énergie potentielle et énergie cinétique).



Prenons par exemple le cas de la molécule d'eau et supposons que l'on ait choisi, pour définir les déformations, les variations r_1 et r_2 de OH_1 et OH_2 , et la variation α de l'angle $H_1 O H_2$

Nous avons alors :

$$2U = u_1 r_1^2 - u_2 r_2^2 + 2u_3 r_1 r_2 + u_4 \alpha^2 + 2u_5 r_1 \alpha + 2u_6 r_2 \alpha$$

Par symétrie autour de OX , on aura

$$2U = u_1 r_1^2 + u_2 r_2^2 + 2u_3 r_1 r_2 + u_4 \alpha^2 + 2u_5 r_2 \alpha + 2u_6 r_1 \alpha$$

ce qui entraîne $u_1 = u_2$ et $u_5 = u_6$. Les constantes sont maintenant au nombre de 4 au lieu de 6. On trouverait un résultat analogue avec l'énergie cinétique T

En plus de cette simplification, il se trouve que l'étude préliminaire du groupe G d'opération de symétrie de la molécule, en plus des résultats qu'elle nous a déjà donnés, va simplifier la solution du problème dynamique.

2/ Séparation des variables.

Reprenons la représentation $\mathcal{M}$, à $3n$ dimensions, du groupe G . Nous avons vu que cette représentation était réductible. Cette réduction - dont nous avons appris à connaître les résultats - revient à avoir à notre disposition un nombre (égal toujours à $3n$) de variables, mais séparées et

groupées de telle façon qu'au cours d'une opération de groupe, les 2 premières ($\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_2$) subissent la transformation imposée par la représentation irréductible I, les p suivantes ($\beta_1 \beta_2 \dots \beta_p$) celles imposées par la représentation II, etc...

Si maintenant nous exprimons en fonction de ces nouvelles coordonnées l'énergie potentielle, elle comportera à priori deux sortes de termes: des termes de la forme $\alpha_i \alpha_j$ et des termes mixtes tels que $\alpha_i \beta_j$. On peut montrer que dans certaines conditions, les termes mixtes sont absents. La justification de cette propriété fait intervenir la notion de produit de deux représentations et aboutit à la conclusion qu'il ne peut y avoir de combinaison dynamique entre deux représentations irréductibles que dans le cas d'opérations de groupe comportant des caractères conjugués complexes. Hormis ce cas, la séparation des variables est non seulement géométrique, mais encore dynamique.

Ceci entraîne une décomposition totale du problème dynamique et la possibilité de partager l'expression de l'énergie de déformation en parties indépendantes correspondant à chaque type de vibration. Nous allons voir comment.

3/ Notion de configuration

Considérons notre molécule avec ses n atomes. Nous avons vu qu'on peut remplacer ses 3n coordonnées ($x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots$) qui définissent la position de chaque atome, par les coordonnées normales $q_1, q_2, \dots, q_{3n}$, les coordonnées normales et les coordonnées de position (cartésiennes par exemple) étant reliées par des équations linéaires.

Donnons à une de ces coordonnées normales, q_1 par exemple, une valeur quelconque, arbitraire, en laissant toutes les autres nulles. Cette modification de la molécule, à partir de la position d'équilibre, localisée sur une coordonnée normale, constitue ce que l'on appelle une configuration. Nous l'avons fait pour une seule, nous pouvons le faire pour plusieurs. Supposons que nous le fassions pour toutes les coordonnées normales correspondant à un type de vibration. Ce qui revient à localiser les déformations qui caractérisent un type de vibration bien déterminé, en laissant toutes les autres nulles. On conçoit que l'on pourra, dans ces conditions, étudier les conséquences dynamiques de cette déformation et en tirer les conclusions mathématiques, à savoir les équations différentielles et l'équation aux fréquences.

Ceci serait sans intérêt, -car nous ne connaissons toujours pas les coordonnées normales-, si, dans la pratique, il n'était pas nécessaire de faire intervenir des coordonnées normales, mais bien des coordonnées quelconques.

En effet, à partir de q_1 , coordonnée normale simple, les coordonnées de position sont de la forme :

$$x_i = a_i q_1 \quad y_i = b_i q_1 \quad z_i = c_i q_1$$

Si nous considérons une opération quelconque de symétrie, soit A caractérisée par λ , q devient :

$$A(q) = \lambda q_1 \text{ et } A(x_i) = a_i A(q) = \lambda a_i q_1 = \lambda x_i$$

Par conséquent, les opérations de symétrie, pour une coordonnée de position quelconque, se traduisent par la même opération mathématique que la coordonnée normale.

Dans le cas d'une racine multiple, nous allons voir qu'il en sera de même. Prenons en effet une configuration localisée sur q_1 et q_2 , coordonnées normales correspondant à une représentation irréductible bidimensionnelle, toutes les autres coordonnées normales étant nulles. Les déplacements des atomes seront alors :

$$x_i = a_{i1} q_1 + a_{i2} q_2$$

$$y_i = b_{i1} q_1 + b_{i2} q_2$$

$$z_i = c_{i1} q_1 + c_{i2} q_2$$

donc, en tout, $3n$ relations. Si nous considérons les 3 relations relatives à x_i, y_i, z_i , on peut toujours en résoudre deux par rapport à q_1 et q_2 . Si cela était impossible, on aurait une relation de proportionnalité :

$$\frac{a_{i1}}{a_{i2}} = \frac{b_{i1}}{b_{i2}} = \frac{c_{i1}}{c_{i2}}$$

et en effectuant une opération de symétrie, nous aurions : $x'_i = m_{i1} x_i + n_{i1} y_i + p_{i1} z_i$, ce qui, par suite de la relation de proportionnalité supposée, aboutirait à $a_{i1} q'_1 + a_{i2} q'_2 = \lambda (a_{i1} q_1 + a_{i2} q_2)$

λ étant un coefficient numérique.

Cette relation équivaudrait à une réduction de la représentation, irréductible par hypothèse.

Donc, nous pourrions toujours choisir, pour remplacer q_1 et q_2 , deux variables de position convenablement choisies, qui constituent une représentation équivalente à q_1, q_2 .

En conclusion, il sera toujours possible de définir une configuration relative à des coordonnées de position qui sera équivalente à celle que l'on obtiendrait avec les coordonnées normales.

4/ Construction des configurations.

Un type de vibration comporte a_j vibrations représentant le nombre de fois où la représentation irréductible intervient dans la représentation $\mathbb{M}$. Il y a donc a_j coordonnées normales qui vont intervenir. Il faudra donc choisir a_j coordonnées de position dont nous fixerons a priori la valeur. Le choix de ces coordonnées se fait de la façon suivante.

Il est évident tout d'abord que le choix du système d'axes, ainsi d'ailleurs que de la nature des coordonnées, va influencer sur la complexité des calculs qui viendront. Il n'y a pas évidemment de règles générales. Il est souvent intéressant d'adopter un système d'axes déduit ou solidaire de la symétrie de la molécule.

Ce système de coordonnées une fois choisi, on lui appliquera successivement toutes les opérations de symétrie. On verra, soit directement, soit au moyen des caractères de ce type de vibration, lesquelles de ces coordonnées restent inchangées. Celles-là seules sont à conserver. La symétrie montrera

en outre que certaines sont égales, ce qui simplifiera la configuration et nous amènera finalement à q_j coordonnées pour q_j vibrations.

Le problème sera plus compliqué dans le cas des vibrations dégénérées où il faudra effectivement écrire analytiquement la transformation de la figure au cours de toutes les opérations de symétrie. Nous aurons ainsi une succession de systèmes d'équations linéaires à p inconnues (p étant l'ordre de la dégénérescence) que l'on résoudra de proche en proche.

5/ Utilisation dynamique de ces configurations.

Pour calculer l'énergie de déformation, nous partons des déformations élémentaires correspondant aux q_j coordonnées de chaque type de vibration. L'évaluation des variations de l'énergie potentielle et de l'énergie cinétique au cours de ces déformations nous donnera, par l'intermédiaire des équations de LAGRANGE et dans l'hypothèse harmonique, l'équation séculaire relative à ce type de vibration.

L'expression de l'énergie cinétique ne posera pas de difficultés. Si le système des coordonnées est orthogonal, elle se réduira à : $2T = \sum m_i \dot{x}_i^2$

La forme de l'énergie potentielle dépendra évidemment des hypothèses dynamiques que l'on fera. Si $\alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_n$ sont les coordonnées de la vibration, elle sera de la forme : $2U = \sum_{m,n} k_{mn} \alpha_m \alpha_n$. En réalité, la signification physique et la définition des coefficients k seront facilitées en faisant intervenir au début les coordonnées internes qui font apparaître plus facilement les causes naturelles et premières de l'énergie potentielle de déformations : variation de longueur des liaisons (effectives ou non), des angles des liaisons, déformation des plans, ... etc... Il appartiendra à ce moment là soit de choisir définitivement ces coordonnées, soit de les calculer en fonction des premières. Il est évident en outre que si on choisit des formes de plus en plus complexes de l'énergie potentielle, on arrivera à des calculs de plus en plus compliqués et à des équations séculaires de plus en plus lourdes.

Naturellement, les configurations obtenues doivent être compatibles avec la présence dans certains types de vibration des déplacements d'ensemble de la molécule et les équations séculaires que l'on obtiendra devront faire apparaître la ou les racines correspondant à ces mouvements.

6/ Processus des opérations.

Reprenons et groupons l'ensemble des opérations que nous avons été amenés à faire au cours de cette étude :

a) Etude de la symétrie de la molécule :

La formule, les propriétés chimiques, les propriétés physiques (en particulier l'étude aux rayons X), nous permettront de fixer les vibrations de symétrie que la molécule permet et de la rattacher à un groupe de symétrie bien défini.

Il arrive d'ailleurs, - et c'est là un des intérêts du problème -, que le groupe de symétrie ne soit pas absolument fixé. La comparaison entre les fréquences calculées et les fréquences observées confirmera ou infirmera à

posteriori le choix de la symétrie que l'on aura fait.

b) Etude du groupe de symétrie :

- soit directement, soit à l'aide des tableaux de caractères, on précisera la nature et le nombre des représentations irréductibles du groupe, ce qui donnera les différents types de vibrations possibles.

- On étudiera la représentation $\mathbb{M}$ de l'ensemble de la molécule et sa réduction, ce qui donnera la répartition des vibrations de $\mathbb{M}$ dans les différents types de vibration déjà prévus.

- On précisera soit directement, soit par les tables dans quels types de vibration se rangent les mouvements d'ensemble de la molécule.

Tous ces résultats pourront être groupés sur un même tableau auquel on se référera par la suite.

c) Recherche des configurations :

Pour chaque type de vibration, on cherchera un système cohérent de coordonnées adapté à la symétrie de la molécule et aux caractères de la vibration. Leur nombre pour chaque type, dépend du nombre de vibrations dans chaque type et de leur nature.

d) Etude de chaque type de vibration :

Pour chaque type de vibration, on calculera les variations d'énergie et d'énergie potentielle provenant des déformations de la molécule que la configuration indique et précise, d'après les hypothèses dynamiques que l'on fera. Les équations de LAGRANGE donneront, pour chaque type, une équation séculaire de degré q_j .

En conclusion, au lieu d'une équation de degré $3n-6$, nous aurons, s'il y a p type de vibrations, p équations séculaires dont le plus haut degré sera la plus forte valeur de q_j , compte tenu, le cas échéant, des mouvements d'ensemble.

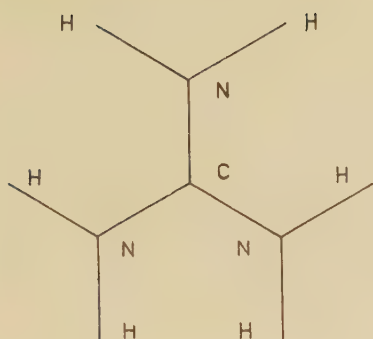
B-APPLICATION à l'ETUDE de l'ION GUANIDIUM.

Pour illustrer cette méthode, nous nous proposons, sur un exemple déterminé, de reprendre point par point, les différentes parties de ce processus. Nous avons choisi l'ion guanidium qui, en dehors de l'intérêt personnel que nous y avons attaché, nous a paru à la fois d'une complexité suffisante pour justifier le problème et d'une symétrie assez riche pour montrer l'intérêt de la méthode.

1) Détermination de la symétrie de l'ion :

Toutes les études antérieures faites sur l'ion guanidium $C(NH_2)^3$ (spectroscopie, diffraction de rayons X) sous quelque forme chimique (chlorure, iodure, sulfate, nitrate) ou physique (solution ou cristal) qu'il soit, lui reconnaissent les éléments de symétrie suivants : (11) (12) (13) (14) (15) (27)

- 1 axe ternaire, permettant 3 rotations



de $2\pi/3$ $\begin{cases} A \\ A^2 \\ A^3 \end{cases}$
 donc A et A^2 ou $2C_3$,
 - 3 axes binaires L_1, L_2, L_3 ou $3C_2$

L'ensemble de ces opérations constitue le groupe de symétrie C_{3v} que nous avons déjà étudié (exemple de NH_3). La formule développée rend compte de ces produits. Remarquons tout de suite (nous y reviendrons plus tard) que du point de vue électronique, il y a hybridation de 3 formes mésomères suivant la place de la double liaison $C=N$. De plus, la configuration est plane, non seulement pour les atomes C et N, mais encore pour les atomes d'hydrogène. Nous avons en plus un plan de symétrie Π (le plan de la figure), avec toutes les opérations de symétrie qui en découlent, c'est-à-dire :



- une réflexion simple par rapport au plan Π , soit Π ou σ_h
- 2 rotations-réflexions de $2\pi/3$, πA et πA^2 ou $2S_3$
- 3 réflexions combinées $\pi L_1(P_1)$, $\pi L_2(P_2)$, $\pi L_3(P_3)$ ou $3\sigma_v$

L'ensemble de ces opérations de symétrie permet donc d'affecter à l'ion guanidium la symétrie D_{3h} .

2/ Etude du groupe de symétrie :

a) Recherche des représentations et des caractères :

Le groupe D_{3h} est un groupe dont les représentations et les caractères sont bien connus. Nous allons cependant les rechercher à nouveau, en tenant compte de l'étude déjà faite du groupe C_{3v} .

Le groupe D_{3h} est en effet constitué par la combinaison du groupe C_{3v} (6 éléments et 3 classes, $E-2C_3-3C_2$) avec le groupe C_s (2 éléments et 2 classes $E-\sigma_h$). Il aura donc six classes ($E, C_3, S_2, \sigma_h, S_3, \sigma_v$) et douze éléments ($1(E) + 2(C_3) + 3(C_2) + 1(\sigma_h) + 2(S_3) + 3(\sigma_v)$) donc six représentations irréductibles $d_1, d_2, \dots, d_6$ telles que :

$$d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + d_4^2 + d_5^2 + d_6^2 = 12$$

Nous y retrouverons celles correspondant à C_{3v} auquel on applique l'opération E , c'est-à-dire deux représentations unidimensionnelles d_1 et d_2 , une bidimensionnelle d_3 . Donc :

$$d_4^2 + d_5^2 + d_6^2 = 6 \quad \text{donc} \quad d_4 = 1 \quad d_5 = 1 \quad d_6 = 2$$

Dans la nomenclature classique d_1 est du type $A'_1, d_2 A'_2, d_3 E', d_4$ sera du type $A''_1, d_5 A''_2, d_6 E''$.

Pour calculer les caractères, nous pourrions, à partir des résultats

obtenus pour C_{3v} , calculer les caractères de D_{3h} , de la même façon, en utilisant les relations d'orthogonalité. Il est plus simple d'utiliser le fait que D_{3h} est engendré par C_{3v} et C_s

En effet, lorsqu'un groupe de symétrie G peut être engendré par l'exécution successive sur les éléments d'un groupe G_1 , des opérations constituant un groupe G_2 , on peut montrer facilement que le caractère de chaque opération finale est égal au produit (algébrique) des caractères de chaque opération élémentaire. Ceci résulte immédiatement de l'application de la règle de multiplication des matrices aux matrices qui constituent les groupes G_1 et G_2 isomorphes et représentatifs des groupes G_1 et G_2 . Ici G_1 est D_{3h} , G_1 est C_{3v} , G_2 est C_s . Les caractères de C_{3v} sont connus, ceux de C_s sont $+1(E)$ et $-1(\sigma_h)$

Le tableau final sera donc schématisé par :

D_{3h}	$C_{3v} \times E$	$C_{3v} \times \sigma_h$
	$E \ 2C_3 \ 3C_2$	$\sigma_h \ 2\sigma_v \ 3\sigma_v$
A'_1		
A'_2	$\chi_{C_{3v}} \times 1$	$\chi_{C_{3v}} \times 1$
E'		
A''_1		
A''_2	$\chi_{C_{3v}} \times 1$	$\chi_{C_{3v}} \times (-1)$
E''		

Rappelons que pour C_{3v} on avait :

C_{3v}	E	$2C_3$	$3C_2$
A'_1	1	1	1
A'_2	1	1	-1
E'	2	-1	0

b) Réduction de $\mathcal{M}$

- degré de la représentation $\mathcal{M}$. L'ion comporte dix atomes affectés chacun de trois coordonnées. Il y aura donc trente coordonnées nécessaires pour représenter l'état du système, $x_1 \ x_2 \dots x_{30}$. $\mathcal{M}$ sera donc une représentation du groupe à trente dimensions :

- Caractères de $\mathcal{M}$

E - les trois atomes restent fixes et pour chacun d'eux $x'_i = x_i$ $\chi(E) = 30$

C_3 - seul l'atome C reste fixe. D'autre part, c'est une rotation de $\frac{2\pi}{3}$
 $\chi(C_3) = 1 + 2 \cos \frac{2\pi}{3} = 0$ $\chi(C_3) = 0$

C_2 - les atomes C et N restent inchangés $\chi = 4(1 + \cos \theta) = 2$ $\chi(C_2) = 2$

σ_h - tous les atomes (10) restent fixes $x' = x$ $\chi(\sigma_h) = 10$

S_3 - seul l'atome C va intervenir $\chi = -1 - 2 \cos \theta = -2$ $\chi(S_3) = -2$

σ_v - nous aurons encore : $\chi(\sigma_v) = 2$

- Répartition des vibrations dans $\mathcal{M}$

Il s'agit de trouver les nombres a_i tels que $a_i = \frac{1}{g_i} \sum \chi_i(x)$

$$\text{pour } A_1' \quad a_{A_1'} = \frac{1}{12} (30 - 6 + 10 - 4 + 6) = 3$$

$$A_2' \quad a_{A_2'} = \frac{1}{12} (30 + 6 + 10 - 4 - 6) = 3$$

$$E' \quad a_{E'} = \frac{1}{12} (60 + 20 + 4) = 7$$

$$A_1'' \quad a_{A_1''} = \frac{1}{12} (30 - 6 - 10 + 4 - 6) = 1$$

$$A_2'' \quad a_{A_2''} = \frac{1}{12} (30 + 6 - 10 + 4 + 6) = 3$$

$$E'' \quad a_{E''} = \frac{1}{12} (60 - 20 - 4) = 3$$

On trouve au total $3 + 3 + 2 \times 7 + 1 + 3 + 2 \times 3 = 30 = 3 \times 10 = 3n$

- Elimination des translations et des rotations :

Les matrices de transformation qui donnent les nouvelles coordonnées pour chaque opération, sont, compte tenu des matrices de C_{3v} et de celles de C_2

$$E \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} C_3 \begin{bmatrix} -\frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ 2 & 2 \\ \sqrt{3} & -1 & 0 \\ 2 & 2 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} C_2 \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \sigma_h \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} S_3 \begin{bmatrix} -\frac{1}{2}\sqrt{3} & 0 \\ 2 & 2 \\ \sqrt{3} & -1 & 0 \\ 2 & 2 & 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \sigma_v \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

Les trois translations peuvent être représentées par trois vecteurs polaires : $T_x(X, 0, 0)$ $T_y(0, Y, 0)$ $T_z(0, 0, Z)$. En faisant la substitution, on voit que les caractères des transformations ainsi obtenues sont :

pour : T_z 1 1 -1 -1 -1 1 donc du type A_2''

pour : T_x T_y 2 -1 0 2 -1 0 donc du type E'

Les rotations peuvent s'obtenir à partir des translations, en remarquant qu'elles peuvent se représenter par des vecteurs axiaux. Les représentations changeront donc de signe pour les opérations de 2ème espèce (symétrie par rapport au plan II) et nous avons :

pour : R_z 1 1 -1 1 1 -1 donc du type A_1'

pour : R_x R_y 2 -1 0 -2 1 0 donc du type E''

c) Tableau récapitulatif :

L'ensemble des résultats ainsi obtenus peut se grouper dans un tableau général auquel nous nous rapporterons par la suite :

D_{3h}	E	$2C_3$	$3C_2$	σ_h	$2S_3$	$3\sigma_v$	a_j	mvts. d' ensem.	mvts. réels
		A A^2	$L_1 L_2 L_3$	π	$\pi A \pi A^2$	$\pi L_1 \pi L_2 \pi L_3$			
A'_1	1	1	1	1	1	1	3		3
A''_2	1	1	-1	1	1	-1	3	R_z	2
E'	2	-1	0	2	-1	0	7	$\begin{Bmatrix} T_x \\ T_y \end{Bmatrix}$	6
A''_1	1	1	1	-1	-1	-1	1		1
A''_2	1	1	-1	-1	-1	1	3	T_z	2
E''	2	-1	0	-2	1	0	3	$\begin{Bmatrix} R_x \\ R_y \end{Bmatrix}$	2
$\mathcal{M}$	30	0	-2	10	-2	2	30	6	24 (16)

Il est maintenant plus simple d'étudier successivement chacun des modes de vibration. Le processus se répètera pour les six modes possibles que nous venons d'indiquer : d'abord recherche de la configuration, avec mise en évidence des paramètres qui la caractérisent. Puis expression de l'énergie potentielle et de l'énergie cinétique en fonction de ces paramètres. Ecriture enfin de l'équation séculaire définitive pour chaque mode, avec quelquefois mise en évidence des mouvements d'ensemble de la molécule.

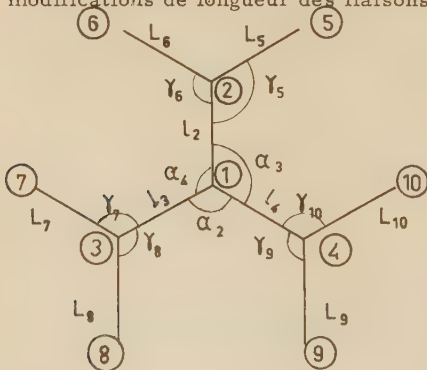
3/ Différents types de vibration.

Notations et hypothèses dynamiques :

L'ion est constitué par dix atomes, que nous appellerons :

1(C) 2 3 4 (N) 5 6 7 8 9 10 (H) . Leurs masses seront :
 m_1 (C) m_2 (N) m_3 (H)

Le calcul de l'énergie potentielle de déformation fera intervenir des modifications de longueur des liaisons, d'angle des liaisons, d'angle de plans.



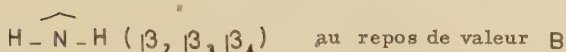
Dans le plan, il interviendra les variations de :

$C-N (L_2 L_3 L_4)$

au repos de longueur L

$N-H (L_5 L_6 L_7 L_8 L_9 L_{10})$

au repos de longueur L



Dans ces conditions, pour les mouvements plans, l'énergie potentielle, dans sa forme la plus simple, sera :

$$2U = k_1 \sum l^2 + k_2 \sum L^2 + k_3 \sum \alpha^2 + k_4 \sum \beta^2 + k_5 \sum \gamma^2$$

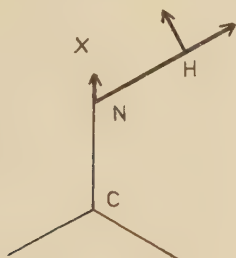
En dehors du plan, les déplacements seront caractérisés par les cotes $z_1, z_2, \dots, z_{10}$ par rapport au plan d'équilibre. Nous préciserons dans chaque cas la nature exacte des constantes dynamiques qu'il faudra introduire (constantes de déformation des plans) en plus de k_1, k_2, k_3, k_4, k_5

4/ Vibrations du type A_1

a) Recherche d'une configuration.

C'est le type total symétrique (tous les caractères sont égaux à 1, la vibration est symétrique relativement à tous les éléments de symétrie).

Plus particulièrement, le mouvement est plan ($\chi(\sigma_h) = 1$). L'atome de carbone reste immobile ($\chi(C_3) = 1$), les atomes d'azote se déplacent le long des axes binaires ($\chi(C_2) = 1$) et les déplacements des six atomes d'hydrogène sont identiques ($\chi(\sigma_v) = 1$)



En conséquence, au cours de la vibration, nous pourrions définir entièrement l'état du système par :

x déplacement de N le long des axes binaires type CX

v déplacement de H le long des liaisons N-H

u déplacement de H perpendiculairement aux liaisons N-H

ces trois paramètres étant égaux pour les trois atomes d'azote et les six atomes d'hydrogène.

b) Calcul de l'énergie de déformation

$$\text{— énergie cinétique } \frac{2T}{3} = m_2 \dot{x}^2 + m_3 (\dot{u}^2 + \dot{v}^2)$$

- énergie potentielle : les α sont nuls, donc :

$$2V = k_1 \sum r^2 + k_2 \sum R^2 + k_4 \sum \beta^2 + k_5 \sum Y^2$$

$$\sum r^2 = 3r_2^2 \quad \sum R^2 = 6R_5^2 \quad \sum \beta^2 = 3\beta_2^2 \quad \sum Y^2 = 6Y_5^2$$

- calcul des coordonnées internes en fonction des éléments de la représentation ; on voit finalement que

$$r_2 = x \quad \beta_2 = 2 \frac{x \sin A/2 - u}{L}$$

$$R_5 = V - x \cos \frac{A}{2} \quad Y_5 = -\frac{\beta_2}{2}$$

- expression définitive de l'énergie potentielle :

$$\frac{2V}{3} = k_1 x^2 + 2k_2 (V - x \cos \frac{A}{2})^2 + 2 \left(\frac{k_5 + 2k_4}{L^2} \right) (x \sin \frac{A}{2} - u)^2$$

- ou, en remarquant que : $\frac{A}{2} = \frac{\pi}{3}$

$$\frac{2V}{3} = x^2 \left[k_1 + \frac{k_2}{2} + \frac{3}{2} \frac{(k_5 + 2k_4)}{L^2} \right] + 2k_2 V^2 + \frac{2(k_5 + 2k_4)}{L^2} u^2 - 2k_2 Vx - 2\sqrt{3} \frac{(k_5 + 2k_4)}{L^2} u x$$

c) Equation séculaire :

Par application des équations de LAGRANGE à la solution harmonique, on arrive au déterminant séculaire, en posant : $k = k_5 + 2k_4$

$$\begin{vmatrix} k_1 + \frac{k_2}{2} + \frac{3k}{2L^2} - m_2 \omega^2 & -k_2 & -\sqrt{3} \frac{k}{L^2} \\ & 2k_2 - 2m_3 \omega^2 & 0 \\ & & 2 \frac{k}{L^2} - 2m_3 \omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

ou en développant :

$$4m_2 m_3^2 \omega^6 - \left[4m_2 m_3 \left(k_2 + \frac{k}{L^2} \right) + 4m_3^2 \left(k_1 + \frac{k_2 + 3}{2} \frac{k}{L^2} \right) \right] \omega^4 + \left[4m_2 k_2 \frac{k}{L^2} + 8m_3 \left(k_1 k_2 + k_1 \frac{k}{L^2} + 2k_2 \frac{k}{L^2} \right) \right] \omega^2 - 4k_1 k_2 \frac{k}{L^2} = 0$$

En faisant intervenir les inverses μ_2 et μ_3 des masses m_2 et

m_3 , on obtient une autre forme :

$$\omega^8 - \left[k_1 \mu_2 + \frac{k_2 (\mu_2 + 2\mu_3)}{2} + \frac{k_3 (3\mu_2 + 2\mu_3)}{2L^2} \right] \omega^4 + \mu_3 \left[k_1 k_2 \mu_2 + k_1 \frac{k_3}{L^2} \mu_2 + k_2 \frac{k_3}{L^2} (2\mu_2 + \mu_3) \right] \omega^2 - \mu_2 \mu_3^2 k_1 k_2 \frac{k_3}{L^2} = 0$$

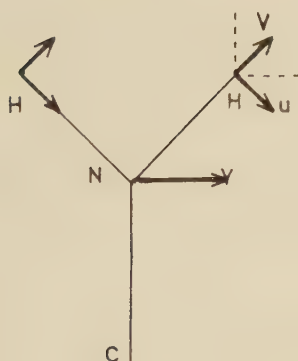
5/ Vibration A_2'

a) Recherche de la configuration :

Nous pouvons ici, à titre d'exemple, voir le processus de la diminution des paramètres, au début au nombre 30.

- $X(\sigma_h) = 1$ Le mouvement est plan ; donc 20 paramètres
- $X(C_3) = 1$ L'atome de carbone est immobile ; donc 18 paramètres
- $X(C_2) = -1$ Les atomes d'azote se déplacent perpendiculairement à l'axe binaire donc 15 paramètres ; les déplacements sont égaux $X(C_3) = 1$ donc 13 paramètres
- $X(\sigma_v) = -1$ Les déplacements de H sont antisymétriques par rapport à l'axe binaire et sont symétriques par rapport à l'axe ternaire. Donc 3 paramètres.

Nous pouvons choisir :



- V déplacement des N perpendiculairement à l'axe binaire
- u déplacement des H le long des liaisons N-H
- y déplacement des H perpendiculairement à la liaison N-H

Nous aurions pu tout aussi bien choisir :

- V déplacement de N perpendiculairement à l'axe binaire
- x déplacement de H parallèlement à l'axe binaire
- y déplacement de H perpendiculairement à l'axe binaire

c) Expression de l'énergie de déformation :

- énergie cinétique $2 \frac{T}{3} = m_2 \dot{Y}^2 + 2 m_3 (\dot{u}^2 + \dot{v}^2)$
- énergie potentielle : en remarquant que les Δr sont du second ordre, que les $\Delta \alpha$ s'annulent (les déplacements des atomes d'azote sont les mêmes et de même sens) que les $\Delta \beta$ sont nuls, il reste :

$$2 \frac{V}{3} = k_2 \sum R^2 + k_5 \sum Y^2$$

- calcul des coordonnées internes en fonction des paramètres de la configuration :

$$R_5=R_6=R_7=R_8=R_9=R_{10} = y \sin \frac{\sqrt{3}}{2} - v = \frac{1}{2} (y\sqrt{3} - 2v)$$

$$Y_5=Y_7=Y_9=-Y_6=-Y_8=-Y_{10} = \frac{y}{l} - \frac{u-y \cos \frac{\sqrt{3}}{2}}{L-y \sin \frac{\sqrt{3}}{2}} \sim \frac{y}{l} - \frac{u-y \cos \frac{\sqrt{3}}{2}}{L} = \frac{1}{2} \left(\frac{2y}{l} - \frac{2u-y}{L} \right)$$

- expression définitive de l'énergie potentielle :

$$2V = \frac{k_2}{3} (y\sqrt{3} - 2v)^2 + \frac{k_5}{2} \left(\frac{2y}{l} - \frac{2u-y}{L} \right)^2$$

$$= y^2 \left[\frac{3k_2}{2} + \frac{2k_5}{l} \left(1 + \frac{1}{2L} \right)^2 \right] + 2k_2 v^2 + \frac{2k_5}{L^2} u^2 - 2\sqrt{3} k_2 y v - \frac{4k_5}{L} \left(1 + \frac{1}{2L} \right) y u$$

c) Expression de l'équation séculaire:

Nous arrivons comme précédemment au déterminant séculaire :

$$\begin{vmatrix} \frac{3k_2}{2} + \frac{k_5}{l} \left(1 + \frac{1}{2L} \right)^2 - m_2 \omega^2 & -\sqrt{3} k_2 & -\frac{k_5}{L} \left(2 + \frac{1}{L} \right) \\ & 2k_2 - 2m_2 \omega^2 & 0 \\ & & \frac{2k_5}{L^2} - 2m_3 \omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

C'est un déterminant du 3ème ordre, qui donnera une équation séculaire du 3ème degré en ω^2 . En réalité, le tableau nous indique qu'il y a une rotation de l'ensemble autour de l'axe ternaire (R_z) et qu'il ne restera que deux solutions différentes de zéro.

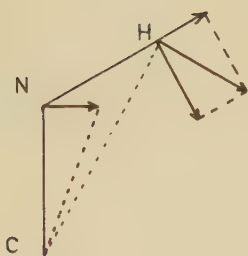
d) Mise en évidence de la rotation :

L'élimination du mouvement d'ensemble de la molécule (ici la rotation R_z) peut se faire de plusieurs façons.

Dans bien des cas, des opérations élémentaires sur le déterminant séculaire permettent d'éliminer ω^2 d'une ligne et d'une colonne. Si l'ordre du déterminant n'est pas trop élevé, son développement met en évidence la solution $\omega^2 = 0$. Il arrive cependant que les opérations élémentaires ne soient pas évidentes ou que le développement soit trop long. On peut à ce moment là mettre en évidence les opérations élémentaires, c'est-à-dire les valeurs des paramètres qui correspondent à ce mouvement d'ensemble. On peut y arriver par des considérations géométriques ou dynamiques.

- Méthode géométrique

Pour qu'une rotation de l'ensemble soit possible, il faut et il suffit



que les valeurs des paramètres rendent d'une part le déplacement de H perpendiculaire à C H d'autre part les déplacements de H et de N proportionnels à C H et C N . On trouve que l'on doit avoir :

$$V = y \sqrt{\frac{3}{2}} \quad u = \frac{y}{2} \frac{2L+1}{L}$$

- Méthode dynamique :

L'expression de l'énergie potentielle ne doit plus dépendre des paramètres choisis. Il faut donc que $\frac{\partial V}{\partial y} = 0$. Le terme en k_2 donne : $V = y \sqrt{\frac{3}{2}}$, et le terme en k_5 donne : $u = \frac{y}{2} \frac{2L+1}{L}$

e) Expression définitive de l'équation séculaire :

Ces valeurs de u et V donnent des indications sur les opérations élémentaires que l'on peut faire sur le déterminant séculaire qui provient du système d'équations linéaires en $u \ V \ y$. On trouve bien effectivement la racine nulle cherchée et il reste un déterminant ici du second ordre, qui, développé, donne l'équation séculaire (ici bicarrée) :

$$m_2 m_3^2 \omega^4 - m_3 \left[\frac{3}{2} k_2 + \frac{k_5}{2} \frac{(2L+1)^2}{L^2} \right] + m_2 (k_2 + \frac{k_5}{L^2}) \omega^2 + k_2 k_5 \left[\frac{m_2 + 2m_3}{L^2} \frac{(1+1+1)}{L^2} \right] = 0$$

ou, sous l'autre forme (avec $\mu_2 \ \mu_3$) :

$$\omega^4 - \left[\mu_2 \left[\frac{3}{2} k_2 + \frac{k_5}{2} \frac{(2L+1)^2}{L^2} \right] + \mu_3 (k_2 + \frac{k_5}{L^2}) \right] \omega^2 + k_2 k_5 \left[\frac{\mu_3}{L^2} + 2 \mu_2 \mu_3 \left(\frac{1}{L^2} + \frac{1}{L^2} + \frac{1}{L^2} \right) \right] = 0$$

6/ Vibrations E'

a) Recherche de la configuration :

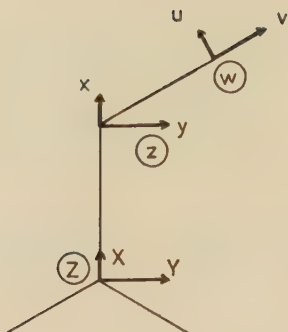
- Paramètres :

L'ion sera caractérisé par les coordonnées suivantes : $X \ Y \ Z$ pour C ; $x_i \ y_i \ z_i$ (i de 2 à 4) pour les 3 atomes d'azote ; $u_i \ v_i \ w_i$ (i de 5 à 10) pour les 6 atomes d'hydrogène.

Les axes $Z \ z \ w$, sont perpendiculaires au plan de la figure.

Les axes $X \ x \ v$, sont suivant les liaisons CN , CN et NH

Les axes $Y \ y \ u$ leur sont respectivement perpendiculaires



Le choix des axes est arbitraire mais l'emploi de ceux-ci est préférable, le calcul des coordonnées internes se trouvera facilité.

- Planéité de la configuration

Soit une coordonnée telle que Z, z ou w . Elle est reliée à deux coordonnées normales q_1 et q_2 par : $z = Aq_1 + Bq_2$

L'opération σ_h , qui transforme z en $z' = -z$, transforme q_1 en $q'_1 = q_1$ q_2 en $q'_2 = -q_2$

On a donc : $Aq_1 + Bq_2 = -(Aq_1 + Bq_2)$ donc $A = 0$ $B = 0$ et $z = 0$

Donc, le mouvement sera plan.

- Mouvements des atomes d'azote

Les 3 atomes ont pour coordonnées $x_2, y_2(N_2)$ $x_3, y_3(N_3)$ $x_4, y_4(N_4)$

Soit N_2 . Nous avons : $x_2 = aq_1 + bq_2$

$$y_2 = cq_1 + dq_2$$

L'opération C_2 , caractérisée par $q'_1 = q_2$ $q'_2 = q_1$, donnera algébriquement :

$$x'_2 = aq_2 + bq_1$$

$$x'_2 = x_2$$

$$y'_2 = cq_2 + dq_1$$

$$\text{et géométriquement : } y'_2 = -y_2$$

Donc : $a = b$ $c = d$ et $x_2 = a(q_1 + q_2)$ $y_2 = c(q_1 - q_2)$

De même l'opération C_3 , caractérisée par $q'_1 = -\frac{1}{2}q_1 + \frac{\sqrt{3}}{2}q_2$

donnera algébriquement :

$$x'_2 = aq'_1 + bq'_2 = a\left(-\frac{1}{2}q_1 + \frac{\sqrt{3}}{2}q_2\right) + b\left(-\frac{\sqrt{3}}{2}q_1 - \frac{1}{2}q_2\right) = a\left[q_1\left(-\frac{1-\sqrt{3}}{2}\right) + q_2\left(\frac{-1+\sqrt{3}}{2}\right)\right]$$

$$y'_2 = cq'_1 + dq'_2 = c\left(-\frac{1}{2}q_1 + \frac{\sqrt{3}}{2}q_2\right) + d\left(-\frac{\sqrt{3}}{2}q_1 - \frac{1}{2}q_2\right) = c\left[q_1\left(\frac{1-\sqrt{3}}{2}\right) + q_2\left(\frac{1+\sqrt{3}}{2}\right)\right]$$

et géométriquement :

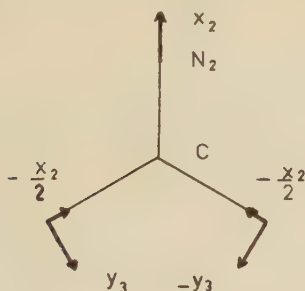
$$x_2' = x_3 \quad y_2' = y_3 \quad \text{Nous aurons donc } x_3 \text{ et } y_3 \text{ en fonction de } \sigma, C, q_1 \text{ et } q_2$$

La même opération, exécutée sur $N_3 (x_3, y_3)$ donnera aussi x_4 et y_4 en fonction de σ, C, q_1 et q_2 . Or nous aurons toujours, pour les vibrations dégénérées une des coordonnées q_1 ou q_2 arbitraires. Nous allons particulariser le système en prenant une valeur de q_1 ou q_2 que nous choisirons bien entendu simple.

Prenons $q_1 = q_2$

$$\begin{aligned} \text{Il vient : } x_2 &= 2\sigma q_1 & x_3 &= -\sigma q_1 & x_4 &= -\sigma q_1 \\ y_2 &= 0 & y_3 &= C\sqrt{3} q_1 & y_4 &= -C\sqrt{3} q_1 \end{aligned}$$

Il reste donc finalement 2 paramètres x_2 et y_3 et les 6 coordonnées seront exprimées en fonction de x_2 et y_3



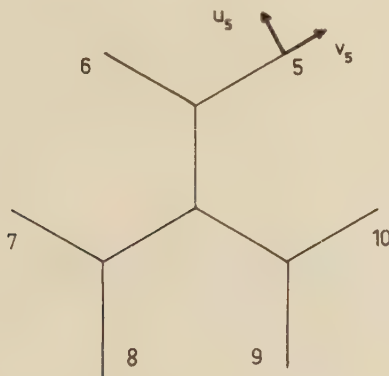
$$x_2 = x_2 \quad x_3 = -\frac{x_2}{2} \quad x_4 = -\frac{x_2}{2}$$

$$y_2 = 0 \quad y_3 = y_3 \quad y_4 = -y_3$$

et pour les atomes d'azote, la configuration sera reproduite par la figure

- Atomes d'hydrogène :

Nous opérons toujours de la même façon en égalisant les résultats des opérations de symétrie obtenus par observation géométrique et par utilisation des représentations.



Pour les u , par exemple, nous aurons : $u_5 = a q_1 + b q_2$

$$C_2 \rightarrow u_5' = u_6 = b q_1 + a q_2$$

$$C_3 \rightarrow u_5' = u_7 = a \left(-\frac{1}{2} q_1 + \frac{\sqrt{3}}{2} q_2 \right) + b \left(-\frac{\sqrt{3}}{2} q_1 - \frac{1}{2} q_2 \right)$$

$$2C_3 \rightarrow u_5' = u_9 = a \left(-\frac{1}{2} q_1 - \frac{\sqrt{3}}{2} q_2 \right) + b \left(\frac{\sqrt{3}}{2} q_1 - \frac{1}{2} q_2 \right)$$

$$C_2 (\text{sur } u_7) u_5' = u_{10} = a \left(-\frac{1}{2} q_2 + \frac{\sqrt{3}}{2} q_1 \right) + b \left(\frac{\sqrt{3}}{2} q_2 - \frac{1}{2} q_1 \right)$$

$$C_2 (\text{sur } u_9) u_5' = u_8 = a \left(-\frac{1}{2} q_2 - \frac{\sqrt{3}}{2} q_1 \right) + b \left(\frac{\sqrt{3}}{2} q_2 - \frac{1}{2} q_1 \right)$$

Nous avons ainsi tous les u en fonction de a , b , q_1 et q_2 . Si nous particulierisons le système comme précédemment ($q_1 = q_2$), nous aurons :

$$u_5 = u_6 = q_1 (a + b) \quad u_7 = u_{10} = a q_1 \left(\frac{1 + \sqrt{3}}{2} \right) + b q_1 \left(\frac{-1 - \sqrt{3}}{2} \right)$$

$$u_8 = u_9 = a q_1 \left(\frac{-1 - \sqrt{3}}{2} \right) + b q_1 \left(\frac{\sqrt{3} - 1}{2} \right)$$

Donc, 3 paramètres pour les 6 coordonnées. En réalité, il n'y en a que deux. En effet :

$$u_5 + u_7 + u_9 = u_6 + u_8 + u_{10} = 0$$

Nous pourrions donc représenter le mouvement des atomes d'hydrogène par deux des coordonnées u , ainsi d'ailleurs que par deux des coordonnées v .

$$\text{Posons } u = u_5 = u_6 \quad u' = u_7 = u_{10} \quad u'' = u_8 = u_9$$

De même pour les v

Les coordonnées des H seront :

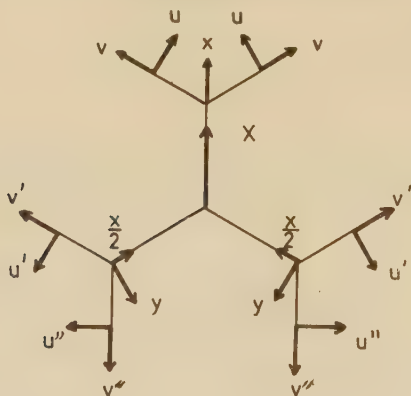
$$u \quad u' \quad u'' \text{ avec } u + u' + u'' = 0$$

$$v \quad v' \quad v'' \text{ avec } v + v' + v'' = 0$$

- Atome de carbone

Un raisonnement analogue à celui que nous avons fait pour l'atome N montre que $Y = 0$. Il ne reste donc plus que X

- Configuration complète.



Il nous reste finalement
7 paramètres X, x, y
 u, u', u'', v, v', v''

(avec les 2 relations
 $u + u' + u'' = 0$
 $v + v' + v'' = 0$)

Le tableau nous indique qu'il y a dans E' un mouvement d'ensemble (ici les translations T_x, T_y)
Il restera donc 6 vibrations élémentaires.

b) Calcul de l'énergie de déformation.

- Energie cinétique

$$2T = m_1 \dot{X}^2 + m_2 \left[\dot{x}^2 + \left(\frac{\dot{x}}{2} \right)^2 + \left(\frac{\dot{x}}{2} \right)^2 + 2\dot{y}^2 \right] + m_3 \left[\dot{u}^2 + \dot{u}'^2 + \dot{u}''^2 + \dot{v}^2 + \dot{v}'^2 + \dot{v}''^2 \right]$$

En éliminant U et V , en fonction de $\dot{U}$ $\dot{U}'$ et $\dot{V}$ $\dot{V}'$, il vient :

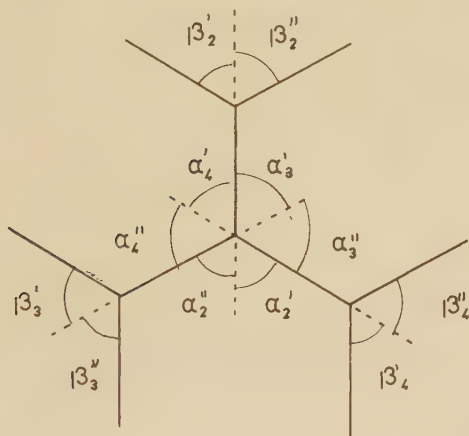
$$2T = m_1 \dot{X}^2 + 2m_2 \left(\frac{3}{2} \dot{x}^2 + \dot{y}^2 \right) + 2m_3 \left[\dot{U}^2 + \dot{U}'^2 + \dot{V}^2 + \dot{V}'^2 + \dot{U} \dot{U}' + \dot{V} \dot{V}' \right]$$

- Forme de l'énergie potentielle.

La configuration montre que toutes les liaisons et tous les angles sont modifiés. Nous aurons donc l'énergie potentielle sous sa forme complète :

$$2U = k_1 \sum_{2=4} r^2 + k_2 \sum_{5=10} R^2 + k_3 \sum_{2=4} \alpha^2 + k_4 \sum_{2=4} \beta^2 + k_5 \sum_{5=10} \gamma^2$$

- Calcul des coordonnées de déformation en fonction des paramètres de la configuration.



Le calcul, s'il se conduit toujours de la même façon (on projette sur un axe convenable et on élimine les termes du second ordre) présente cependant un aspect assez complexe qui nous oblige à détailler un peu l'exposé des résultats.

Pour les r ; on voit que

$$r_2 = X - x$$

$$r_3 = r_4 = X \cos \frac{A}{2} - \frac{x}{2}$$

Pour les R

$$R_5 = R_6 = v - x \cos \frac{B}{2} = -\left(v' + v'' + x \cos \frac{B}{2} \right)$$

$$R_7 = R_{10} = v' + x \cos \frac{B}{2} + y \sin \frac{B}{2}$$

$$R_8 = R_9 = v'' + x \cos \frac{B}{2} - y \sin \frac{B}{2}$$

Pour le calcul des angles tels que α β γ , il est intéressant d'introduire, comme l'indique la figure, les moitiés des angles des liaisons et les variations correspondantes.

On a ainsi pour les α

$$\text{d'une part } \alpha_2 = \alpha'_2 + \alpha''_2 \quad \alpha_3 = \alpha'_3 + \alpha''_3 \quad \alpha_4 = \alpha'_4 + \alpha''_4$$

$$\text{d'autre part } \alpha'_2 = \alpha''_2 = \frac{1}{2} (X \sin \frac{A}{2} + y) \quad \alpha'_3 = \alpha'_4 = 0 \quad \alpha''_3 = \alpha''_4 = -\alpha'_2$$

$$\text{d'où } \alpha_2 = \frac{2}{l} (X \sin \frac{A}{2} + y) \quad \alpha_3 = \alpha_4 = -\frac{1}{l} (X \sin \frac{A}{2} + y)$$

De même pour les β

$$\beta_2 = \beta'_2 + \beta''_2 \quad \beta_3 = \beta'_3 + \beta''_3 \quad \beta_4 = \beta'_4 + \beta''_4$$

avec

$$\beta'_2 = \beta''_2 = -\frac{1}{L} (u' + u'' + x \sin \frac{B}{2})$$

$$\beta'_3 = \beta''_3 = \frac{1}{L} (u' + \frac{x}{2} \sin \frac{B}{2} - y \cos \frac{B}{2})$$

$$\beta''_3 = \beta'_4 = \frac{1}{L} (u'' + \frac{x}{2} \sin \frac{B}{2} + y \cos \frac{B}{2})$$

d'où

$$\beta_2 = -\frac{2}{L} (u' + u'' + 2 \sin \frac{B}{2}) \quad \beta_3 = \beta_4 = \frac{1}{L} (u' + u'' + x \sin \frac{B}{2})$$

Enfin pour les γ

$$\gamma_5 = \gamma_6 = \beta'_2 = -\frac{1}{L} (u' + u'' + x \sin \frac{B}{2})$$

$$\gamma_7 = \gamma_{10} = \beta'_3 - \alpha'_3 = \beta''_2 - \alpha'_2 = \frac{1}{L} (x \sin \frac{A}{2} + y) + \frac{1}{L} (\frac{u'}{2} + \frac{x}{2} \sin \frac{B}{2} - y \cos \frac{B}{2})$$

$$\gamma_8 = \gamma_9 = \beta''_3 - \alpha''_2 = \beta'_4$$

- Expression de l'énergie potentielle.

Nous pouvons maintenant expliciter les $\sum r^2, \sum R^2, \sum \alpha^2, \sum \beta^2, \sum \gamma^2$ qui figurent dans l'expression de $2U$. Nous remplacerons $\sin. \frac{A}{2}, \cos. \frac{A}{2}$ $\sin. \frac{B}{2}, \cos. \frac{B}{2}$, par leurs valeurs ($A = B = 120^\circ$) et nous trouvons :

$$\begin{aligned} 2U = & k_1 \left(\frac{3}{2} X^2 + \frac{3}{2} x^2 + 3 x X \right) \\ & + k_2 \left(4 v'^2 + 4 v''^2 + \frac{3}{4} x^2 + 3 y^2 + 4 v' v'' + 2 v'' x + 2\sqrt{3} v' y - 2\sqrt{3} v'' y \right) \\ & + \frac{6}{L^2} k_3 \left(\frac{3}{4} X^2 + y^2 + \sqrt{3} X y \right) + \frac{k_5}{L^2} \left(3 X^2 + 4 y^2 + 4\sqrt{3} y X \right) \\ & + \frac{k_6}{L^2} \left(4 u'^2 + 4 u''^2 + \frac{9}{4} x^2 + 4 u' u'' + 3\sqrt{3} u' x + 3\sqrt{3} u'' x - 2 u' y + 2 u'' y \right) \\ & + \frac{k_5}{L^2} \left(2\sqrt{3} u' x + 2\sqrt{3} u'' x + 3 x X + 2\sqrt{3} x y + 4 u' y + 4 u'' y \right) \\ & + \frac{3}{L} k_4 \left(2 u'^2 + 2 u''^2 + \frac{3}{2} x^2 + 4 u' u'' + 2\sqrt{3} u' x + 2\sqrt{3} u'' x \right) \end{aligned}$$

or sous une autre forme, en ordonnant :

$$\begin{aligned}
 2U = & X^2 \left(\frac{3}{2} k_1 + \frac{9}{2} \frac{k_2}{l^2} + \frac{3}{l^2} k_5 \right) \\
 & + x^2 \left(\frac{3}{2} k_1 + \frac{3}{4} k_2 + \frac{9}{4} \frac{k_3}{l^2} + \frac{9}{2} \frac{k_4}{l^2} \right) + y^2 \left(\frac{3}{l^2} k_2 + \frac{6}{l^2} k_3 + \frac{k_5}{l^2} + \frac{4}{l^2} k_5 \right) \\
 & + u'^2 \left(\frac{6}{l^2} k_4 + \frac{4}{l^2} k_5 \right) + u''^2 \left(\frac{6}{l^2} k_4 + \frac{4}{l^2} k_5 \right) + v'^2 4 k_2 + v''^2 4 k_2 \\
 & + x X \left(-\frac{3}{l} k_1 + \frac{3}{l} k_5 \right) + y X \left(\frac{6\sqrt{3}}{l^2} k_3 + \frac{4\sqrt{3}}{l^2} k_5 \right) + x y \frac{2\sqrt{3}}{l} k_5 \\
 & + u' u'' \left(\frac{12}{l^2} k_4 + \frac{4}{l^2} k_5 \right) \\
 & + v' v'' 4 k_2 + u' x \left(\frac{6\sqrt{3}}{l^2} k_4 + \frac{3\sqrt{3}}{l^2} k_5 \right) + u'' x \left(\frac{6\sqrt{3}}{l^2} k_4 + \frac{3\sqrt{3}}{l^2} k_5 \right) \\
 & + u' y \left(\frac{4}{l} k_2 - \frac{2}{l^2} k_5 \right) + u'' y \left(\frac{4}{l} k_4 + \frac{2}{l^2} k_5 \right) \\
 & + u' X \frac{2\sqrt{3}}{l} k_5 + u'' X \frac{2\sqrt{3}}{l} k_5 \\
 & + v' x 3 k_2 + v'' x 3 k_2 + v' y (-2\sqrt{3} k_2) + v'' y 2\sqrt{3} k_2
 \end{aligned}$$

c) Equation séculaire

Nous trouvons un déterminant à 7 lignes et 7 colonnes, que nous ordonnons suivant l'ordre $X \ x \ y \ u' \ u'' \ v' \ v''$.
Il sera symétrique, bien entendu.

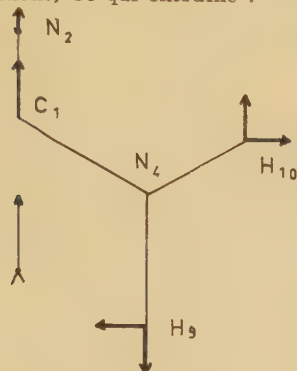
cf. page suivante

EQUATION SECULAIRE E'

$$\begin{array}{rcl}
 \frac{3k_1 + 9k_3 + 3k_5}{2} - \frac{m_1 \omega^2}{2l^2} & - \frac{3k_1 + 3k_5}{2} & \frac{3\sqrt{3}k_3 + 2\sqrt{3}k_5}{l^2} & \frac{\sqrt{3}k_5}{l} & 0 & 0 \\
 \frac{3k_1 + 3k_3 + 9k_4 + 9k_5}{2} - \frac{3m_2 \omega^2}{2} & \frac{\sqrt{3}k_5}{l} & \frac{3\sqrt{3}k_3 + 3\sqrt{3}k_5}{l^2} & \frac{3\sqrt{3}k_3 + 3\sqrt{3}k_5}{l^2} & \frac{3k_3}{2} & \frac{3k_5}{2} \\
 3k_2 + 6\frac{k_3}{l^2} + 4\frac{k_5}{l^2} - 2m_2 \omega^2 & \frac{2k_5 - k_3}{l} & \frac{2k_5 + k_3}{l} & \sqrt{3}k_2 & -\sqrt{3}k_2 & \\
 \frac{6k_1}{l^2} + 4\frac{k_5}{l^2} - 4m_3 \omega^2 & \frac{6k_1 + k_3 - 4m_3 \omega^2}{l^2} & \frac{6k_1 + k_3 - 4m_3 \omega^2}{l^2} & 0 & 0 & 0 \\
 \frac{6k_3 + 4k_5 - 4m_3 \omega^2}{l^2} & \frac{6k_3 + 4k_5 - 4m_3 \omega^2}{l^2} & \frac{6k_3 + 4k_5 - 4m_3 \omega^2}{l^2} & 0 & 0 & 0 \\
 4k_2 - 4m_3 \omega^2 & 4k_2 - 4m_3 \omega^2 & 4k_2 - 4m_3 \omega^2 & 4k_2 - 4m_3 \omega^2 & 4k_2 - 4m_3 \omega^2 & 4k_2 - 4m_3 \omega^2
 \end{array} = 0$$

d) Mise en évidence de la translation

Le déterminant est du 7ème ordre, donc 7 racines. Nous savons qu'il existe un mouvement d'ensemble qui donnera une racine nulle. Il importe de la mettre en évidence, ce qui constitue une vérification. Cette translation ne peut se faire, avec l'orientation que nous avons choisie à priori, que dans la direction de la flèche. Définissons la par le déplacement de N_2 soit λ . Tous les atomes de l'ion doivent avoir le même déplacement, ce qui entraîne :



$$x = \lambda \quad X = \lambda \text{ pour } C_1 \text{ et } N_2$$

$$\frac{x}{2} \sin \frac{A}{2} + \frac{y}{2} \cos \frac{A}{2} = 0 \text{ et } y = -x \frac{\sqrt{3}}{2} = -\lambda \frac{\sqrt{3}}{2} \text{ pour } N_4$$

$$\frac{v'}{2} \sin \frac{A}{2} + \frac{u'}{2} \cos \frac{B}{2} = 0 \text{ ou } v' = \frac{x}{2} = \frac{\lambda}{2} \left. \vphantom{\frac{v'}{2} \sin \frac{A}{2} + \frac{u'}{2} \cos \frac{B}{2} = 0} \right\} \text{ pour } H_{10}$$

$$\frac{v'}{2} \cos \frac{B}{2} - \frac{u'}{2} \sin \frac{B}{2} = 0 \text{ ou } u' = -x \frac{\sqrt{3}}{2} = -\lambda \frac{\sqrt{3}}{2}$$

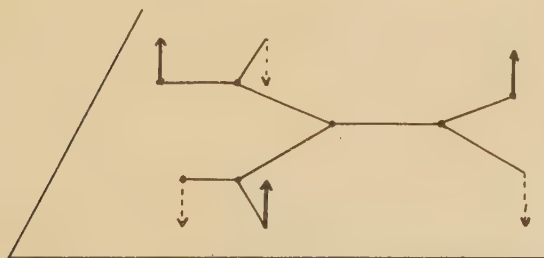
$$v'' = -x = -\lambda \quad u'' = 0 \text{ pour } H_9$$

Il suffira donc de remplacer, dans le système d'équations linéaires, $X, x, y, u', u'', v', v''$ par ces valeurs. Prenons $\lambda = 1$. Nous multiplierons les colonnes du déterminant dans l'ordre, par $1, 1, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0, \frac{1}{2}, -1$.

On trouve ainsi par addition des 6 dernières colonnes à la 1ère une première colonnes où ω^2 se met en facteur. Nous sommes ainsi ramenés à un déterminant du 6ème degré en ω^2 .

6/ Vibrations A''_1

a) Recherche de la configuration



Elle est ici très simple - Le caractère de σ_h est -1 . Donc tous les déplacements seront perpendiculaires au plan de la molécule au repos. Nous n'aurons donc à considérer pour ces vibrations (et pour les autres A''_2 et E'') que les déplacements du type Z

D'autre part, $\chi(C_3) = 1$. Donc l'atome de carbone est

immobile $Z_1 = 0$

Donc les atomes d'azote sont immobiles. $Z_2 = Z_3 = Z_4 = 0$

Il ne reste que les atomes d'hydrogène, avec $Z_5, Z_6, Z_7, Z_8, Z_9, Z_{10}$

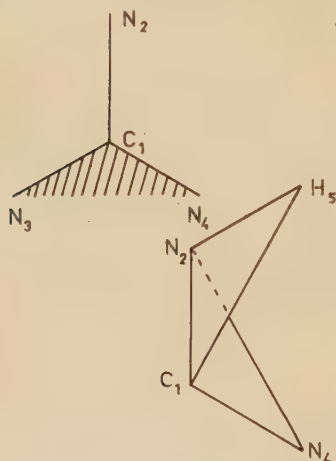
$\chi(C_3) = 1$ indique que $Z_5 = Z_7 = Z_9$ $Z_6 = Z_8 = Z_{10}$
 $\chi(S_3) = -1$ indique que $Z_5 = -Z_6$

Donc les déplacements des H seront antisymétriques par rapport aux axes linéaires et nous aurons un seul paramètre, soit Z

b) Caractérisation dynamique

Ces déplacements hors du plan (out of-plane) vont nous obliger à faire intervenir d'autres constantes dynamiques. En effet, le calcul montre que les variations des liaisons (longueurs et angles) sont du second ordre par rapport aux paramètres du type Z . Il faudra donc faire intervenir des constantes qui définissent les forces qui s'opposent à la déformation du plan de la molécule.

Dans l'hypothèse de la forme la plus simple de l'énergie potentielle (c'est-à-dire en négligeant les interactions) nous pouvons considérer



d'une part la déformation du plan $C_1 N_2 N_3 N_4$

c'est-à-dire l'apparition d'angles tels que
 θ_2 : angle de $C_1 N_2$ avec le plan $C_1 N_3 N_4$
 donc les trois angles $\theta_2, \theta_3, \theta_4$

d'autre part la torsion des plans tel que
 $C_1 N_2 H_5 / N_4 C_1 N_2$
 défini par l'angle ψ_5
 donc les six angles

$\psi_5, \psi_6, \psi_7, \psi_8, \psi_9, \psi_{10}$

Ces angles θ et ψ suffisent à définir l'état de déformation de l'ion. Dans ces conditions, l'énergie potentielle, dans le cas général sera :

$$2U = k' \sum \theta^2 + k'' \sum \psi^2$$

c) Calcul de l'énergie de déformation.

Nous avons ici des expressions évidemment très simples :

$$2T = 6m_3 \dot{Z}^2$$

Les angles θ sont nuls et tous les angles ψ sont égaux en valeur absolue. Ils se ramènent d'ailleurs à l'angle d'une liaison NH avec le plan d'équilibre, avec le terme correctif $\frac{2}{\sqrt{3}}$ ($1/\cos 30^\circ$)

$$2U = k'' 6\psi^2$$

$$\psi = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{Z}{L} -$$

$$2U = \frac{2L}{3} \frac{k''}{L^2} Z^2$$

d) Equation séculaire.

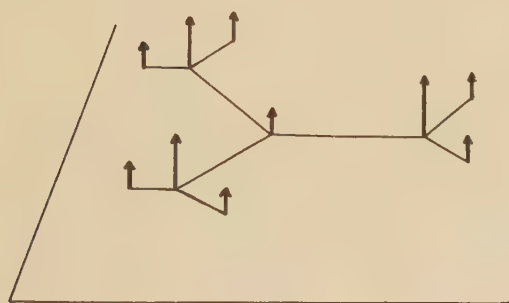
Elle se réduit ici à une équation du 1er degré en ω^2

$$\frac{4}{3} \frac{k''}{L^2} - m_3 \omega^2 = 0$$

$$\omega^2 = \frac{4}{3} \frac{k''}{L^2} \frac{1}{m_3}$$

7/ Vibrations A_2''

a) Recherche de la configuration



Comme nous l'avons signalé, nous n'aurons ici que des variations de Z

$$\chi(\sigma_h) = -1$$

$$\chi(C_2) = -1$$

précise que les atomes d'azote se déplacent perpendiculairement à l'axe binaire. $\chi(C_3) = 1$

indique, d'une part que les atomes d'azote et d'hydrogène se déplacent dans la même direction, d'autre part que

$$Z_2 = Z_3 = Z_4$$

$$Z_5 = Z_6 = Z_7 = Z_8 = Z_9 = Z_{10}$$

Nous aurons donc 3 paramètres :

$$Z_1(C) \quad Z_2(N) \quad Z_5(H)$$

b) Calcul de l'énergie de déformation.

$$\text{- Energie cinétique} \quad 2T = m_1 \dot{Z}_1^2 + 3m_2 \dot{Z}_2^2 + 6m_3 \dot{Z}_5^2$$

$$\text{- Energie potentielle} \quad 2U = k' \sum \theta^2 + k'' \sum \psi^2$$

La symétrie nous précise ici que

$$\theta_2 = \theta_3 = \theta_4 = \theta$$

$$\psi_5 = \psi_6 = \psi_7 = \psi_8 = \psi_9 = \psi_{10} = \psi$$

Le calcul de θ et de ψ , qui pourrait se faire directement (surtout pour θ) se fait systématiquement par la méthode précisée plus loin (p. 54).

$$\text{On trouve } \Theta = 3 \left(\frac{Z_2 - Z_1}{L} \right) \quad \Psi = \frac{2}{\sqrt{3}} \left[2 \left(\frac{Z_2 - Z_1}{L} \right) + \left(\frac{Z_2 - Z_5}{L} \right) \right]$$

$$\text{d'où } 2U = 3k' \left[3 \left(\frac{Z_2 - Z_1}{L} \right) \right]^2 + 6k'' \frac{L}{3} \left[2 \left(\frac{Z_2 - Z_1}{L} \right) + \left(\frac{Z_2 - Z_5}{L} \right) \right]^2$$

En développant et ordonnant, il vient :

$$\begin{aligned} 2U = & Z_1^2 \left[27 \frac{k'}{L^2} + \frac{32k''}{L^2} \right] + Z_2^2 \left[\frac{27k'}{L^2} + 8k'' \left(\frac{1}{L} + \frac{2}{L} \right)^2 \right] + Z_5^2 \frac{8k''}{L^2} \\ & - Z_1 Z_2 \left[54 \frac{k'}{L^2} + 16 \frac{k''}{L} \left(\frac{1}{L} + \frac{2}{L} \right) \right] + Z_1 Z_5 \cdot 32 \frac{k''}{LL} - Z_2 Z_5 \left[16 \frac{k''}{L} \left(\frac{1}{L} + \frac{2}{L} \right) \right] \end{aligned}$$

c) Equation séculaire.

Le déterminant séculaire est alors :

$$\begin{vmatrix} 27 \frac{k'}{L^2} + 32 \frac{k''}{L^2} - m_1 \omega^2 & -27 \frac{k'}{L^2} - 16 \frac{k''}{L} \left(\frac{1}{L} + \frac{2}{L} \right) & 16 \frac{k''}{LL} \\ 27 \frac{k'}{L^2} + 8 \frac{k''}{L} \left(\frac{1}{L} + \frac{2}{L} \right)^2 - 3m_2 \omega^2 & -8 \frac{k''}{L} \left(\frac{1}{L} + \frac{2}{L} \right) & \\ & 8 \frac{k''}{L^2} - 6m_3 \omega^2 & \end{vmatrix} = 0$$

C'est un déterminant du 3ème ordre. Il n'y a en réalité que deux vibrations de ce type. La translation suivant OZ est évidente algébriquement (il suffit d'additionner les 3 colonnes), dynamiquement $2U = 0$ si $Z_1 = Z_2$, $Z_5 = Z_2$ et géométriquement (il faut que tous les Z soient égaux).

En développant et ordonnant, il vient l'équation séculaire :

$$\begin{aligned} 18 m_1 m_2 m_3 \omega^4 - \left\{ 24 m_1 m_2 \frac{k''}{L^2} + 6 m_1 m_3 \left[27 \frac{k'}{L^2} + 8 \frac{k''}{L} \left(\frac{1}{L} + \frac{2}{L} \right)^2 \right] \right. \\ \left. + 18 m_2 m_3 \left(27 \frac{k'}{L^2} + 32 \frac{k''}{L^2} \right) \right\} \omega^2 + 27 \times 8 \frac{k' k''}{L^2 L^2} (m_1 + 3m_2 + 6m_3) = 0 \end{aligned}$$

ou, en utilisant les inverses des masses.

$$\omega^4 - \left\{ 18 \mu_1 \left(27 \frac{k'}{L^2} + 8 \frac{k''}{L^2} \right) + 6 \mu_2 \left[27 \frac{k'}{L^2} + 8 \frac{k''}{L} \left(\frac{1}{L} + \frac{2}{L} \right)^2 \right] + 24 \mu_3 \frac{k''}{L} \right\} \omega^2$$

$$+ 12 \frac{k' k''}{L^2 L^2} (\mu_2 \mu_3 + 3 \mu_1 \mu_2 + 6 \mu_1 \mu_3) = 0$$

8/ Vibrations E''

a) Recherche de la configuration

La représentation bidimensionnelle E'' est précisée par le caractère (-2) à l'opération σ_h . Comme précédemment, seules seront permises les variations du type Z . Les autres sont en effet incompatibles avec le caractère (-2) de σ_h .

Nous avons donc, à priori, 10 paramètres :

$$Z_1, Z_2, Z_3, Z_4, Z_5, Z_6, Z_7, Z_8, Z_9, Z_{10}$$

- Cas de Z_1

Si nous posons $Z_1 = a\xi_1 + b\xi_2$, (C_2) donne $Z_1' = -Z_1 = a\xi_2 + b\xi_1$,

donc $b = -a$ donc $Z = a(\xi_2 - \xi_1)$ ou, en particulierisant $Z_1 = 0$

D'ailleurs, C_1 doit être au repos, car Z_1 constitue une représentation unidimensionnelle qui ne peut intervenir dans E'' .

- Cas de Z_2, Z_3, Z_4

Prenons Z_2, Z_3 comme bases de la représentation. On a

$Z_4 = aZ_2 + bZ_3$
l'opération (C_3) donne $Z_4' = -Z_4$, $Z_2' = -Z_3$, $Z_3' = -Z_2$
et comme $Z_4 = aZ_2' + bZ_3'$
on aura donc $a = b$ et finalement :

$$Z_4 = a(Z_2 + Z_3), \quad Z_3 = a(Z_2 + Z_4), \quad Z_2 = a(Z_4 + Z_3) \text{ ou } Z_2 + Z_3 + Z_4 = 2a(Z_2 + Z_3 + Z_4)$$

Cette dernière équation a 2 solutions possibles :

ou $a = \frac{1}{2}$ solution impossible (l'oscillation serait totale symétrique)

$$\text{ou } Z_2 + Z_3 + Z_4 = 0$$

- Cas de $Z_5, Z_6, Z_7, Z_8, Z_9, Z_{10}$

Reprenons toujours Z_2 et Z_3 comme bases de la représentation. On a

$$Z_5 = aZ_2 + bZ_3$$

$$Z_6 = cZ_2 + dZ_3$$

- L'opération (C_2) donne $Z_2' = -Z_2$, $Z_3' = -Z_3 = Z_2 + Z_3$
d'autre part $Z_5' = -Z_6 = aZ_2' + bZ_3' = -aZ_2 + b(Z_2 + Z_3) = -cZ_2 - dZ_3$

Il faut donc que $c = a - b$ et $d = -b$ et on aura

$$\textcircled{1} \begin{cases} Z_5 = aZ_2 + bZ_3 \\ Z_6 = (a-b)Z_2 - bZ_3 \end{cases}$$

On aura de même, par les 2 autres opérations de (C_2)

$$\textcircled{2} \begin{cases} Z_7 = a' Z_2 + b' Z_3 \\ Z_8 = -a' Z_2 + (b' - a') Z_3 \end{cases} \quad \textcircled{3} \begin{cases} Z_9 = a'' Z_2 + b'' Z_3 \\ Z_{10} = b'' Z_2 + a'' Z_3 \end{cases}$$

- L'opération (C_3) donne

$$Z'_7 = -Z_3 = a' Z_2 + b' Z_3 = -a'(Z_2 + Z_3) + b' Z_3 = a Z_2 + b Z_3$$

$$\text{Donc } a' = -b \quad b' = a - b$$

La 2ème opération (C_3) donnerait de même : $a'' = b - a \quad b'' = -a$

On aura finalement, entre les différents Z ; les relations sui-

vantes :

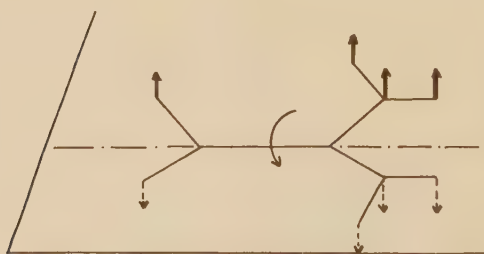
$$\begin{aligned} Z_2 + Z_3 + Z_4 &= 0 & Z_5 &= a Z_2 + b Z_3 & Z_6 &= (a - b) Z_2 - b Z_3 \\ Z_1 = 0 \quad Z_3 + Z_7 + Z_9 &= 0 & Z_7 &= -b Z_2 + (a - b) Z_3 & Z_8 &= -b Z_2 + a Z_3 \\ Z_6 + Z_8 + Z_{10} &= 0 & Z_9 &= (b - a) Z_2 - a Z_3 & Z_{10} &= -a Z_2 + (b - a) Z_3 \end{aligned}$$

Pour avoir affaire à une configuration particulière, choisissons $Z_2 = 0$.

Il vient alors :

$$Z_2 = 0$$

$$\begin{aligned} Z_1 = 0 \quad Z_3 = Z & & Z_5 = -v & & Z_7 = v + w & & Z_9 = -w \\ Z_4 = -Z & & Z_6 = v & & Z_8 = w & & Z_{10} = -(v + w) \end{aligned}$$



C'est une représentation à 3 paramètres $Z \quad v \quad w$
Nous savons qu'il y a une rotation qui est d'ailleurs évidente sur la figure et nous serons ramenés à une équation bicarrée en ω^2 .

b) Calcul de l'énergie de déformation.

- Energie cinétique

$$2T = 2m_2 \dot{Z}^2 + m_3 \left[2 \dot{v}^2 + 2 \dot{w}^2 + 2 (\dot{v} + \dot{w})^2 \right] = 2m_2 \dot{Z}^2 + 4m_3 (\dot{v}^2 + \dot{w}^2 + \dot{v}\dot{w})$$

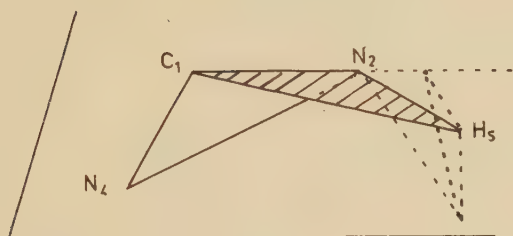
- Energie potentielle - Remarquons que les atomes $C_1 \quad N_2 \quad N_3 \quad N_4$

restant coplanaires, seule va intervenir la torsion des différents plans

$$521, 214 \dots \dots$$

Donc $2U = k'' \sum \varphi^2$.

La symétrie impose $\varphi_5 = -\varphi_6$, $\varphi_7 = -\varphi_{10}$, $\varphi_8 = -\varphi_9$.



Nous voyons que

$$\widehat{52,214} = \frac{v}{L} - \frac{Z}{L}$$

et $(\widehat{521,214}) = \varphi_5 = \frac{1}{\cos 30^\circ} \left(\frac{v}{L} - \frac{Z}{L} \right) = \frac{2}{\sqrt{3}} \left(\frac{v}{L} - \frac{Z}{L} \right)$

On trouverait de la même façon

$$\varphi_5 = -\varphi_{10} = -\frac{2}{\sqrt{3}} \left(\frac{v+w}{L} - \frac{Z}{L} - \frac{Z}{L} \right) \quad \varphi_8 = -\varphi_9 = \left(\frac{w}{L} - \frac{Z}{L} \right) \frac{2}{\sqrt{3}}$$

comme nous aurions pu le trouver aussi par la méthode de la page 54

On a alors :

$$2U = \frac{8}{3} k'' \left[\left(\frac{v}{L} - \frac{Z}{L} \right)^2 + \left(\frac{w}{L} - \frac{Z}{L} \right)^2 + \left(\frac{v+w}{L} - \frac{Z}{L} - \frac{Z}{L} \right)^2 \right]$$

c) Equation séculaire.

On trouve ainsi le déterminant

$$\begin{vmatrix} 2 \left(\frac{1}{L^2} + \frac{1}{L^2} + \frac{1}{LL} \right) - \frac{3m_2 \omega^2}{4k''} & - \left(\frac{2}{LL} + \frac{1}{L^2} \right) & - \left(\frac{1}{LL} + \frac{2}{L^2} \right) \\ & \frac{2}{L^2} - \frac{6m_2}{4k''} & \frac{1}{L^2} - \frac{3m_2 \omega^2}{4k''} \\ & & \frac{2}{L^2} - \frac{6m_2 \omega^2}{4k''} \end{vmatrix} = 0$$

d) Elimination de la rotation.

Pour que la rotation d'ensemble puisse avoir lieu (au tour de C_1-N_2) on doit avoir, géométriquement

$$Z = w \quad \text{et} \quad \frac{\frac{v}{4\sqrt{3}}}{2} = \frac{\frac{Z}{L\sqrt{3}}}{2} = \frac{\frac{v+w}{(L+L)\sqrt{3}}}{2}$$

Remarquons que ces valeurs annulent $2U$. D'autre part, algébriquement, sur le déterminant séculaire si on prend $Z=w=1$ et $v=\frac{1}{4}$, ω^2

peut se mettre en facteur. En l'espèce, il est assez simple pour qu'on le développe directement et on voit que les termes constants disparaissent.

e) Equation définitive.

Il se trouve dans ce cas que l'équation définitive prend une forme très simple puisque les racines sont apparentes. La forme du déterminant le laissait d'ailleurs prévoir.

On trouve

$$\frac{3}{4k'} \cdot \frac{1}{\mu_2 \mu_3} \cdot \omega^2 \left(\frac{\mu_3}{L^2} - \frac{3\omega^2}{4k''} \right) \left[\frac{3\omega^2}{4k''} - \left\{ 2\mu_2 \left(\frac{1}{L^2} + \frac{1}{L^2} + \frac{1}{LL} \right) + \frac{\mu_3}{L^2} \right\} \right] = 0$$

donc les 2 racines non nulles sont :

$$\omega_1^2 = \frac{4\mu_3}{3} \frac{k''}{L^2}$$

$$\omega_2^2 = \frac{4}{3} \left[2\mu_2 \left(\frac{1}{L^2} + \frac{1}{L^2} + \frac{1}{LL} \right) + \frac{\mu_3}{L^2} \right] k''$$

IV

La METHODE des COORDONNEES SYMETRIQUES pour l'ETUDE des VIBRATIONS FONDAMENTALES d'une MOLECULE (7)

Elle présente deux caractères essentiels.

C'est tout d'abord un changement des coordonnées qui fait abandonner définitivement les coordonnées cartésiennes au bénéfice des coordonnées internes de la molécule. Ce changement est systématisé dès le début des calculs, on les utilisera pour le calcul de l'énergie potentielle et de l'énergie cinétique et ce sera finalement avec ces coordonnées là que l'on aboutira aux équations de mouvement et à l'équation séculaire. Ce qu'il faut noter, c'est que l'écriture matricielle permettra d'aborder le problème de l'expression de l'énergie potentielle et de l'énergie cinétique sous sa forme la plus générale, forme que nous simplifierons, après, suivant les approximations désirées.

La complexité de ce programme, joint à la complexité réelle du problème que nous essayons de simplifier, va évidemment imposer d'utiliser la symétrie de la molécule, sous forme d'application des résultats de la théorie des groupes appliquée aux opérations de symétrie. Ces résultats devront s'exprimer, bien entendu avec les coordonnées nouvelles. Nous arriverons ainsi à des conclusions identiques à celles obtenues précédemment mais nous les utiliserons d'une autre façon. Au lieu de former des configurations possibles, nous déterminerons des combinaisons linéaires de ces coordonnées internes, combinaisons linéaires qui, comme les configurations devront obéir aux caractères de symétrie de la molécule. On les appelle coordonnées symétriques. Chaque type de vibration aura ainsi son ensemble de coordonnées symétriques et nous verrons que là encore nous arriverons à une équation séculaire par type de vibration.

PREMIERE PARTIE.-

UTILISATION des COORDONNEES INTERNES pour l'ETUDE des OSCILLATIONS FONDAMENTALES d'une MOLECULE.

A-COORDONNEES INTERNES et COORDONNEES CARTESIENNES.

1/ Définition des coordonnées internes.

Une molécule de n atomes peut-être définie par ses $3n$ coordonnées cartésiennes. En réalité, si on ne considère que les déformations, en éliminant les déplacements, il va exister entre ces $3n$ coordonnées 6 relations qui vont exprimer, d'une part que le centre de gravité

reste fixe, d'autre part qu'il n'y a pas de mouvement de rotation autour du centre de gravité. Donc $3n-6$ coordonnées cartésiennes vont suffire à définir l'état de la molécule et nous savons qu'il va s'en suivre $3n-6$ oscillations fondamentales.

Or ce que l'on sait et suppose de la liaison chimique, les hypothèses que l'on fait sur la nature des liaisons chimiques, les schémas adoptés pour représenter les molécules, tout cela concourt pour nous faire penser qu'il sera plus facile de définir et d'exprimer les déformations de la molécule à l'aide des variations de longueur des liaisons et des variations d'angles des liaisons. Ces nouveaux paramètres ainsi introduits prennent le nom de coordonnées internes, de la molécule. Elles seront au nombre de $3n-6$, les 6 autres prenant quelquefois le nom de coordonnées externes.

2/ Expression générale des coordonnées internes en fonction des coordonnées cartésiennes. (16)

Ces coordonnées internes, que nous désignerons par S_t , sont liées aux coordonnées cartésiennes ξ_i par des relations linéaires.

$$S_t = \sum_{i=1}^{3n} B_{ti} \xi_i \quad \text{avec } t=1,2,\dots,(3n-6) \quad i=1,2,\dots,3n$$

On peut trouver une forme géométrique plus simple en considérant que les 3 coordonnées cartésiennes d'un atome α , soit $\xi_\alpha, \xi_{\alpha+1}, \xi_{\alpha+2}$ déterminent un vecteur $\vec{r}_\alpha$.

De même, les 3 coefficients correspondants, $B_{t\alpha}, B_{t(\alpha+1)}, B_{t(\alpha+2)}$ déterminent aussi un vecteur, soit $S_{t\alpha}$ ce vecteur.

$$\text{Nous aurons alors : } S_t = \sum \vec{S}_{t\alpha} \cdot \vec{r}_\alpha$$

Cette dernière forme n'impose pas de préciser les axes des coordonnées de déplacement et permet d'autre part de donner au vecteur $S_{t\alpha}$ une signification géométrique.

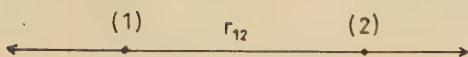
Supposons en effet que l'atome α se déplace. Dans ce cas, la direction de $S_{t\alpha}$ est la direction du déplacement de α qui entraîne la plus grande variation de S_t et le module de $|S_{t\alpha}|$, est égal à la valeur de S_t lorsque de l'atome α se déplace d'un vecteur unitaire dans la direction optimum.

A partir de cette définition, nous pourrions calculer les valeurs de S_t correspondant aux déformations les plus courantes qui peuvent intervenir dans l'expression de l'énergie de déformation.

3/ Résultats dans quelques cas particuliers.

a) Allongement d'une liaison :

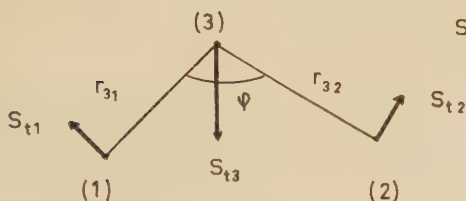
Soit S_t l'augmentation de distance entre (1) et (2), les vecteurs $\vec{S}_{t1}, \vec{S}_{t2}$



sont des vecteurs unitaires portés par (1) et (2). Si $\vec{e}_{\alpha\beta}$ est le vecteur unitaire allant de (α) à (β) on a :

$$\vec{S}_{t1} = \vec{e}_{21} = -\vec{e}_{12} = \vec{S}_{t2} = \vec{e}_{12} \quad S_t = \vec{S}_{t1} \vec{\rho}_1 + \vec{S}_{t2} \vec{\rho}_2 = \vec{e}_{12} (\vec{\rho}_2 - \vec{\rho}_1)$$

b) Vecteur de l'angle entre 2 liaisons voisines :



Nous cherchons

$$S_t = \Delta \psi = \vec{S}_{t1} \vec{\rho}_1 + \vec{S}_{t2} \vec{\rho}_2 + \vec{S}_{t3} \vec{\rho}_3$$

S_{t1}, S_{t2} sont tous les deux dans le plan (1) (2) (3) respectivement perpendiculaires à (1) (3) et (2) (3) et de longueur $\frac{1}{r_{31}}$ et $\frac{1}{r_{32}}$

Le calcul de S_t pourrait se faire considérations purement géométriques pour ce cas simple. Nous allons le faire par un procédé plus général qui pourra s'appliquer aux autres cas plus complexes.

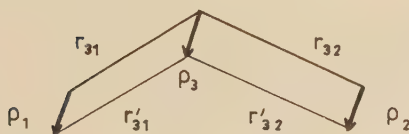
Nous avons : $\cos \psi = \vec{e}_{31} \cdot \vec{e}_{32}$ ou, en différentiant

$$-\sin \psi \Delta \psi = \vec{e}_{31} \cdot \Delta \vec{e}_{32} + \vec{e}_{32} \cdot \Delta \vec{e}_{31}$$

or, par définition : $\vec{e}_{3\alpha} = \vec{r}_{3\alpha} / r_{3\alpha} \quad (\alpha=1,2)$

$$\text{et } \Delta \vec{e}_{3\alpha} = \frac{r_{3\alpha} \Delta \vec{r}_{3\alpha} - \vec{r}_{3\alpha} \Delta r_{3\alpha}}{(r_{3\alpha})^2}$$

($\vec{r}_{3\alpha}$ et $r_{3\alpha}$ étant les valeurs à l'équilibre)



La figure montre que

$$\vec{r}'_{3\alpha} = \vec{r}_{3\alpha} + \vec{\rho}_\alpha - \vec{\rho}_\beta$$

$$\Delta \vec{r}_{3\alpha} = \vec{r}_{3\alpha} - \vec{r}'_{3\alpha} = \vec{\rho}_\alpha - \vec{\rho}_\beta$$

De même, en négligeant le 2ème ordre.

$$(r'_{3\alpha})^2 = (r_{3\alpha})^2 + 2 \vec{r}_{3\alpha} (\vec{\rho}_\alpha - \vec{\rho}_\beta)$$

$$\text{D'où } (r'_{3\alpha})^2 - (r_{3\alpha})^2 = \Delta (r_{3\alpha})^2 = 2 r_{3\alpha} \Delta r_{3\alpha} = 2 \vec{r}_{3\alpha} \cdot (\vec{\rho}_\alpha - \vec{\rho}_\beta)$$

$$\text{et finalement : } \Delta r_{3\alpha} = \vec{e}_{3\alpha} \cdot (\vec{\rho}_\alpha - \vec{\rho}_\beta)$$

En remplaçant, dans l'expression de $\Delta e_{3\alpha}$, α successivement par 1 et 2, et portant Δe_{31} et Δe_{32} ainsi obtenus dans $\Delta \psi$ on trouve :

$$S_t = \Delta \psi = \frac{(\cos \psi e_{31} - e_{32})}{r_{31} \sin \psi} \rho_1 + \frac{(\cos \psi e_{32} - e_{31})}{r_{32} \sin \psi} \rho_2 + \left[\frac{(r_{31} - r_{32} \cos \psi) e_{31} + (r_{32} - r_{31} \cos \psi) e_{32}}{r_{31} r_{32} \sin \psi} \right] \rho_3$$

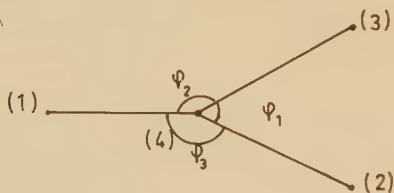
et par identification :

$$S_{t1} = \frac{\cos \psi e_{31} - e_{32}}{r_{31} \sin \psi}$$

$$S_{t2} = \frac{\cos \psi e_{32} - e_{31}}{r_{32} \sin \psi}$$

$$S_{t3} = -S_{t1} - S_{t2}$$

c) Angle d'une liaison et d'un plan :



Par des calculs analogues, on trouve, dans le cas de déformation d'un plan.

$$S_t = \Delta \theta = \vec{S}_{t1} \cdot \vec{\rho}_1 + \vec{S}_{t2} \cdot \vec{\rho}_2 + \vec{S}_{t3} \cdot \vec{\rho}_3 + \vec{S}_{t4} \cdot \vec{\rho}_4$$

θ angle de 4, 1 avec 2, 3, 4.

$$S_{t4} = -S_{t1} - S_{t2} - S_{t3}$$

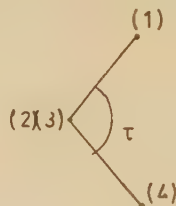
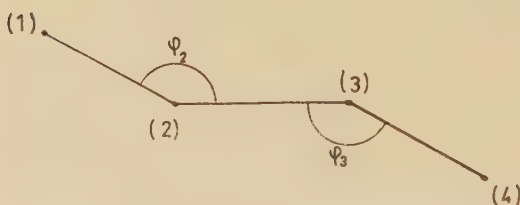
$$S_{t1} = \frac{1}{r_{41}}$$

$$S_{t2} = \frac{\sin \psi_2}{r_{42} \sin \psi_1}$$

$$S_{t3} = \frac{\sin \psi_3}{r_{43} \sin \psi_1}$$

d) Torsion :

Dans le cas de la variation de l'angle de 2 plans, on trouve :



$$S_{\psi_1} = -\frac{1}{r_{12} \sin \psi_2} \cdot \frac{\vec{e}_{12} \wedge \vec{e}_{23}}{\sin \psi_2}$$

$$S_{\psi_2} = \left[\frac{1}{r_{12} \sin \psi_2} - \frac{1}{r_{23}} (\cos r_{14} \cot \psi_3 + \cot \psi_2) \right] \frac{\vec{e}_{12} \wedge \vec{e}_{23}}{\sin \psi_2}$$

$$S_{\psi_3} = \left[\frac{1}{r_{23} \sin \psi_3} - \frac{1}{r_{32}} (\cos r_{41} \cot \psi_2 + \cot \psi_3) \right] \frac{\vec{e}_{23} \wedge \vec{e}_{32}}{\sin \psi_3}$$

$$S_{\psi_4} = -\frac{1}{r_{43} \sin \psi_3} \cdot \frac{\vec{e}_{43} \wedge \vec{e}_{32}}{\sin \psi_3}$$

B-EXPRESSION de l'ENERGIE de DEFORMATION à l'AIDE des COORDONNEES INTERNES.

1/ Expression de l'énergie potentielle

Il est évident que l'expression de l'énergie potentielle sera extrêmement simplifiée, puisque, au demeurant, c'était le but essentiel du changement des coordonnées.

D'une façon générale, l'énergie potentielle qui, dans le système cartésien, s'écrivait :

$$2U = \sum_{ij} A_{ij} x_i x_j$$

va devenir ici : $2U = \sum_{t t'} F_{t t'} S_t S_{t'}$

ou, sous forme matricielle $2U = \underline{S} \underline{\hat{F}} \underline{S}$

S_t et $S_{t'}$ sont les coordonnées internes relatives aux termes t et t' , $F_{t t'}$ le coefficient relatif à ces 2 coordonnées. Mais cette expression va présenter ici les caractères suivants :

- Les coefficients $F_{t t'}$ sont des coefficients qui auront une signification physique évidente puisqu'ils se rapporteront à des liaisons, d'où possibilité de comparaison ou d'identification lorsque nous retrouverons des liaisons identiques dans la même molécule ou dans les molécules différentes.

- Les propriétés de symétrie de la molécule, qui seront plus faciles à retrouver dans les coordonnées internes, vont simplifier plus visiblement la matrice $\hat{F}$ définissant l'énergie potentielle, qui doit rester constante au cours des opérations de symétrie.

Remarquons enfin que, même dans le cas où l'on voudra choisir une expression générale de l'énergie potentielle, bien des liaisons seront indépendantes les unes des autres du point de vue dynamique. Il restera d'abord et bien entendu les termes du type $(S_t)^2$, donc les coefficients $F_{t t}$ (diagonale principale de $\hat{F}$), ensuite quelques uns seulement des termes $S_t S_{t'}$, donc quelques coefficients $F_{t t'}$ (coefficient d'interaction). De toutes façons, les approximations seront plus faciles à préciser et à choisir.

2/ Expression de l'énergie cinétique.

L'énergie cinétique prendra une forme plus compliquée que dans le système cartésien.

Sa forme sera :

$$2T = \sum_{t t'} (G^{-1})_{t t'} \dot{S}_t \dot{S}_{t'}$$

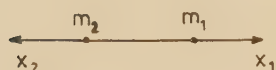
avec

$$G_{tt} = G_{tt} = \sum_{i=1}^{3n} \frac{1}{m_i} B_{ti} B_{ti}' = \sum_{\alpha=1}^n \frac{1}{m_{\alpha}} \vec{S}_{t\alpha} \cdot \vec{S}_{t\alpha}' = \sum_{\alpha=1}^n \mu_{\alpha} \vec{S}_{t\alpha} \cdot \vec{S}_{t\alpha}' \quad \mu_{\alpha} = \frac{1}{m_{\alpha}}$$

G^{-1} représente ici, rappelons le, la matrice inverse de G .

Une expression de ce type est valable chaque fois qu'on remplace les coordonnées cartésiennes du mouvement par des combinaisons linéaires de ces coordonnées.

Nous nous contenterons de vérifier cette propriété dans le cas simple d'une molécule biatomique.



Deux paramètres sont en cause :

x_1 et x_2
et nous avons

$$2T = m_1 \dot{x}_1^2 + m_2 \dot{x}_2^2$$

ou en utilisant les coordonnées cartésiennes pondérées $q_1 = \sqrt{m_1} x_1$, $q_2 = \sqrt{m_2} x_2$

$$2T = \dot{q}_1^2 + \dot{q}_2^2$$

Introduisons les moments conjugués : $p_1 = \frac{\delta T}{\delta \dot{q}_1}$ $p_2 = \frac{\delta T}{\delta \dot{q}_2}$

$$2T = p_1^2 + p_2^2$$

Si maintenant nous faisons un changement de variable défini par :

$$S_1 = B_{11} x_1 + B_{12} x_2$$

$$S_2 = B_{21} x_1 + B_{22} x_2 \quad \text{il vient :}$$

$$p_1 = \frac{\delta T}{\delta \dot{S}_1} \cdot \frac{\delta \dot{S}_1}{\delta \dot{q}_1} + \frac{\delta T}{\delta \dot{S}_2} \cdot \frac{\delta \dot{S}_2}{\delta \dot{q}_1} \quad \text{or} \quad \frac{\delta T}{\delta \dot{S}_1} = P_1 \quad \text{moment conjugué de } S_1$$

$$\frac{\delta T}{\delta \dot{S}_2} = P_2 \quad \text{moment conjugué de } S_2$$

$$\text{d'autre part : } \frac{\delta \dot{S}_1}{\delta \dot{q}_1} = \frac{\delta S_1}{\delta x_1} = \frac{\delta B_{11}}{\delta x_1} = \frac{B_{11}}{\sqrt{m_1}} \quad \frac{\delta \dot{S}_2}{\delta \dot{q}_2} = \frac{B_{12}}{\sqrt{m_2}}$$

Finalement pour p_1 et p_2

$$p_1 = P_1 \frac{B_{11}}{\sqrt{m_1}} + P_2 \frac{B_{12}}{\sqrt{m_2}}$$

$$p_2 = P_1 \frac{B_{21}}{\sqrt{m_1}} + P_2 \frac{B_{22}}{\sqrt{m_2}}$$

$$\text{et } 2T = P_1^2 \left(\frac{B_{11}^2}{m_1} + \frac{B_{12}^2}{m_2} \right) + P_2^2 \left(\frac{B_{21}^2}{m_1} + \frac{B_{22}^2}{m_2} \right) + 2 P_1 P_2 \left(\frac{B_{11} B_{21}}{m_1} + \frac{B_{12} B_{22}}{m_2} \right)$$

ou, en vertu de la définition plus haut :

$$2T = P_1^2 G_{11} + P_2^2 G_{22} + 2 P_1 P_2 G_{12}$$

Pour repasser à l'expression de T en fonction des S, en tenant compte des relations de HAMILTON, on aura

$$\begin{aligned} \dot{S}_1 &= P_1 G_{11} + P_2 G_{12} & P_1 &= (G^{-1})_{11} \dot{S}_1 + (G^{-1})_{12} \dot{S}_2 \\ \dot{S}_2 &= P_1 G_{12} + P_2 G_{22} & P_2 &= (G^{-1})_{12} \dot{S}_1 + (G^{-1})_{22} \dot{S}_2 \end{aligned}$$

ou

d'où

$$2T = (G^{-1})_{11} \dot{S}_1^2 + (G^{-1})_{22} \dot{S}_2^2 + 2 (G^{-1})_{12} \dot{S}_1 \dot{S}_2$$

expression qui est bien de la forme prévue plus haut.

C-EQUATIONS SECLAIRES OBTENUES avec les COORDONNEES INTER-NES.

1/ Equation du mouvement.

Nous avons trouvé les 2 éléments de l'énergie de déformation

$$2U = \sum_{tt'} F_{tt'} S_t S_{t'} = \underline{S} \underline{F} \underline{S}$$

$$2T = \sum_{tt'} (G^{-1})_{tt'} \dot{S}_t \dot{S}_{t'} = \underline{\dot{S}} \underline{G^{-1}} \underline{\dot{S}}$$

Remarquons que l'écriture matricielle de ces 2 expressions montre que la conservation de l'énergie de déformation au cours des opérations de symétrie impose aux matrices $\underline{F}$ et $\underline{G^{-1}}$ une structure analogue, ce qui, au moment du calcul, nous permettra de commencer par celle qui sera la plus facile à établir.

Les équations de LAGRANGE prendront alors la forme :

$$\frac{d}{dt} \sum_{tt'} (G^{-1})_{tt'} \dot{S}_t + \sum_{tt'} F_{tt'} S_{t'} = 0$$

et en adoptant la solution harmonique, on aura le déterminant séculaire.

$$\begin{vmatrix} F_{11} - (G^{-1})_{11} \omega^2 & - & - & - & - & - & - & - & F_{1(3n-5)} - (G^{-1})_{1(3n-5)} \omega^2 \\ - & - & - & - & - & - & - & - & - \\ - & - & - & - & - & - & - & - & - \\ F_{(3n-5)1} - (G^{-1})_{(3n-5)1} \omega^2 & - & - & - & - & - & - & - & F_{(3n-5)(3n-5)} - (G^{-1})_{(3n-5)(3n-5)} \omega^2 \end{vmatrix} = 0$$

2/ Formes diverses de l'équation séculaire.

Sous forme matricielle, elle peut s'écrire $|\mathbf{F} - \mathbf{G}^{-1}\omega^2| = 0$.

En multipliant par $\mathbf{G}$, on obtient les 2 formes équivalentes ($\mathbf{F}$ et $\mathbf{G}$ sont symétriques) $|\mathbf{G} \cdot \mathbf{F} - \omega^2 \mathbf{U}| = 0$ ou $|\mathbf{F} \mathbf{G} - \omega^2 \mathbf{U}| = 0$

Dans ces dernières formes, ω^2 n'intervient plus que dans la diagonale principale. Par contre, le déterminant final n'est plus symétrique et les constantes de force $F_{tt'}$ interviennent sous une forme plus compliquée.

En multipliant la dernière forme par $\mathbf{F}^{-1}$, on obtient :

$$|\mathbf{G} - \mathbf{F}^{-1}\omega^2| = 0$$

forme particulièrement intéressante, car les hypothèses dynamiques feront souvent, nous l'avons vu, disparaître de nombreux termes du type $F_{tt'}$ et rendront plus facile le calcul de $\mathbf{F}^{-1}$. On voit par exemple que si l'on néglige toutes les constantes d'interaction, $\mathbf{F}$, donc $\mathbf{F}^{-1}$, se réduiront à la diagonale principale, avec $(\mathbf{F}^{-1})_{tt'} = \frac{1}{F_{tt'}}$

Enfin, l'une ou l'autre de ces 2 formes peut s'écrire :

$$\begin{vmatrix} \omega & \mathbf{U} & \mathbf{F} \\ & & \\ \mathbf{G} & & \omega \mathbf{U} \end{vmatrix} = 0 \quad \text{ou}$$

$$\begin{vmatrix} \omega & 0 & \dots & 0 & F_{11} & \dots & \dots & -F_{1(2n-6)} \\ 0 & \omega & & & & & & \\ \dots & & & & & & & \\ 0 & & & & F & & & F \\ G_{11} & & & G & \omega & 0 & \dots & \dots & 0 \\ \vdots & & & & 0 & & & & \\ \vdots & & & & & & & & \\ \vdots & & & & & & & & \\ G_{(2n-6)1} & & & G & 0 & & & & \omega \end{vmatrix} = 0$$

Cette forme, quoique d'écriture plus compliquée et de degré plus élevé, est plus commode pour le calcul à la machine ; elle permet en outre lorsque n n'est pas trop élevé, un développement direct de l'équation séculaire en remarquant que l'équation de degré $2n$ que l'on obtient est constituée par des termes de la forme

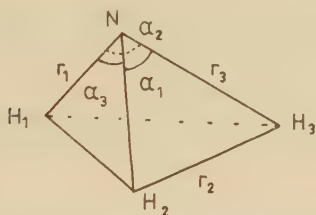
$$(-1)^s \omega^{n-s} \sum (G^s) (F^s)$$

G^s et F^s étant les mineurs d'ordre s des déterminants $|G|$ et $|F|$

D-DENOMBREMENT des TYPES de VIBRATION à l'AIDE des COORDONNEES.

1/ Notion des coordonnées internes équivalentes et dénombrement des vibrations.

Nous pouvons appliquer aux coordonnées internes les méthodes de réduction que nous avons appliquées à la représentation $\mathbb{M}$ basée sur les coordonnées cartésiennes. Nous aurons alors une représentation de degré 3n. Mais la nature même de ces coordonnées internes va faciliter la réduction. Soit $\mathbb{M}_I$ la représentation basée sur les coordonnées internes.



Prenons le cas de l'ammoniac NH_3 . Une déformation peut être définie si on connaît :

- les variations des 3 arêtes, soient r_1, r_2, r_3
- les variations des 3 angles au sommet, soient : $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$

Certaines des opérations de symétrie que l'on peut effectuer sont telles que les 3 premières coordonnées se permutent entre

elles, ainsi d'ailleurs que les 3 autres. On dit que les r constituent un ensemble de coordonnées internes équivalentes. Il en est de même pour les α . Ceci revient à dire, ou à constater qu'un ensemble de coordonnées internes équivalentes a en commun un ensemble de caractères de symétrie. On dit qu'elles possèdent la même symétrie propre.

Pour constituer cet ensemble, il suffira en général d'appliquer à une des coordonnées internes toutes les opérations de symétrie. On est donc amené, pour la réduction de $\mathbb{M}_I$, à la décomposer en plusieurs ensembles de coordonnées internes équivalentes et à effectuer cette réduction pour chacun des ensembles.

Reprenons l'exemple de NH_3 et proposons nous, à partir des caractères du groupe C_{3v} de dénombrer les vibrations en utilisant les coordonnées internes.

- L'opération identité donne pour les r , $\chi_E(r) = 3$ et pour les α , $\chi_E(\alpha) = 3$

- L'opération C_3 change tous les r entre eux, tous les α eux, donc $\chi_{C_3}(r) = 0$ $\chi_{C_3}(\alpha) = 0$
- L'opération σ_v laisse un r inchangé, permute les 2 autres, donc : $\chi_{\sigma_v}(r) = 1$ $\chi_{\sigma_v}(\alpha) = 1$

On peut alors compléter le tableau :

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	a_r	a_α	Total
A_1	1	1	1	1	1	2
A_2	1	1	-1	0	0	0
E	2	-1	0	1	1	2
m_1						
r	3	0	1			
α	3	0	1			

Les 2 colonnes à droite relatives aux a_i vont se remplir par la méthode de usuelle

$$a_j = \frac{1}{g} \sum g_i \overline{\chi(X)}_i \cdot \chi(X)_j$$

pour A_1 $a_1(r) = \frac{1}{6} [1 \times 3 \times 1 + 1 \times 0 \times 2 + 1 \times 1 \times 3] = 1$

$$a_1(\alpha) = 1$$

pour A_2 $a_2(r) = \frac{1}{6} [1 \times 3 \times 1 + 1 \times 0 \times 2 + (-1) \times 1 \times 3] = 0$

$$a_2(\alpha) = 0$$

pour E $a_E(r) = 1$

$$a_E(\alpha) = 1$$

L'intérêt de l'opération de réduction appliquée aux coordonnées internes provient aussi de ce qu'il apparaît directement des fréquences déterminées par un seul ensemble de coordonnées internes équivalentes, ou dans

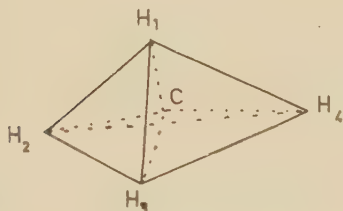
	E	σ_v	σ_h	C_2	a_r	a_α	$a_r + a_\alpha$
A_1	1	1	1	1	1	1	2
A_2	1	-1	1	-1	1	0	1
$X(r)$	2	0	2	0			
$X(\alpha)$	1	1	1	1			

lesquelles un seul ensemble joue un rôle prépondérant. Le mouvement peut ainsi être analysé plus facilement et l'attribution des fréquences facilitée. C'est ainsi que dans le cas de l'eau, les résultats du tableau ci-joint justifient les hypothèses sur le mode de vibration.



2/Cas des coordonnées internes surabondantes.

Il arrive que la symétrie de la figure conduise à choisir un nombre de coordonnées internes équivalentes supérieur à celui qui définirait entièrement l'état de la molécule.



C'est par exemple le cas du méthane CH_4 . Les 2 ensembles de coordonnées internes équivalentes sont :

- l'ensemble des r , soit 4 r pour les liaisons C-H
- l'ensemble des α , soit 6 α pour les angles H-C-H soit donc, au total, 10 coordonnées internes, au lieu de $9(3n-6=9)$

En réalité, on voit qu'un des α serait de trop et que, entre les 6 α ($\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_6$) on a une relation :

$$\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 + \alpha_5 + \alpha_6 = 0$$

Cette relation est ce que l'on appelle la condition de surabondance. Il serait possible évidemment de travailler sur une représentation constituée par les 4 r et 5 des 6 α . En pratique, il sera toujours plus simple de faire le calcul en utilisant 4 r et 6 α , à condition de noter que l'on ajoute ainsi implicitement à toutes les opérations de symétrie la condition de surabondance (ici $u = \alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_6$). On en détermine le type (ici A_1). On doit donc trouver les opérations en plus des types normaux de vibration un élément supplémentaire qui, ici, se trouve parmi les types A_1 .

	E	8C ₃	6	6S ₄	3C ₂	a_r	a_α	$a_r + a_\alpha$	Résultats corrects
A ₁	1	1	1	1	1	1	1	2	2 - 1 = 1
A ₂	1	1	-1	-1	1	0	0	0	0
E	2	-1	0	0	2	0	1	1	1
F ₁	3	0	-1	1	-1	0	0	0	0
F ₂	3	0	1	-1	-1	1	1	2	2
$\chi(r)$	4	1	2	0	0				
$\chi(\alpha)$	6	0	2	0	2				

Vérification : $1 \times 1 + 1 \times 2 + 2 \times 3 = 9$
 $A_1 \quad E \quad F_2$

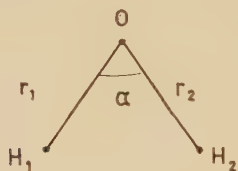
La surabondance des paramètres ne se voit pas toujours facile - ment dans le cas des molécules compliquées. L'étude à partir de la représentation $\mathbb{M}_C$ pourra alors par comparaison avec $\mathbb{M}_I$ mettre en évidence l'existence d'une surabondance sans d'ailleurs que pour autant la condition de surabondance soit facile à trouver.

DEUXIEME PARTIE

UTILISATION des COORDONNEES SYMETRIQUES pour la SIMPLIFICATION de l'EQUATION SEculaire.

A-DEFINITION et CALCUL des COORDONNEES SYMETRIQUES.

1/ Notion de coordonnées symétriques.



Si, dans le cas de la molécule d'eau, nous prenons comme coordonnées internes :

r_1 r_2 et α on a :

$$2U = F_r (r_1^2 + r_2^2) + F_\alpha \alpha^2$$

$$2T = G_r (\dot{r}_1^2 + \dot{r}_2^2) + G_\alpha \dot{\alpha}^2 + 2G_{rr} \dot{r}_1 \dot{r}_2 + 2G_{r\alpha} (\dot{r}_1 + \dot{r}_2) \dot{\alpha}$$

en prenant pour U la plus simple des expressions, les termes G de T étant ceux de la matrice G de l'énergie cinétique.

Faisons un changement de coordonnées en posant :

$$S_1 = \alpha \quad S_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (r_1 + r_2) \quad S_3 = \frac{1}{\sqrt{2}} (r_1 - r_2)$$

On voit que dans ces conditions :

$$2U = F_\alpha S_1^2 + F_r S_2^2 + F_r S_3^2$$

$$2T = G_\alpha \dot{S}_1^2 + 2\sqrt{2} G_{\alpha r} \dot{S}_1 \dot{S}_2 + (G_r + G_{rr}) \dot{S}_2^2 + (G_r - G_{rr}) \dot{S}_3^2$$

et l'équation séculaire se présente sous la forme :

$$\begin{vmatrix} F_\alpha - G_\alpha \lambda & -\sqrt{2} G_{\alpha r} \lambda & 0 \\ -\sqrt{2} G_{\alpha r} \lambda & F_r - (G_r + G_{rr}) \lambda & 0 \\ 0 & 0 & F_r - (G_r - G_{rr}) \lambda \end{vmatrix} = 0$$

On voit qu'elle se décompose en 2 équations. Cette décomposition est due au fait qu'il n'y a pas dans l'expression de U et de T de terme mixte du type $S_1 S_3$ ou $S_2 S_3$ et c'est précisément le choix de ces coordonnées S qui a supprimé ces termes mixtes.

De telles coordonnées sont appelées coordonnées symétriques.

2/ Généralisation et propriétés.

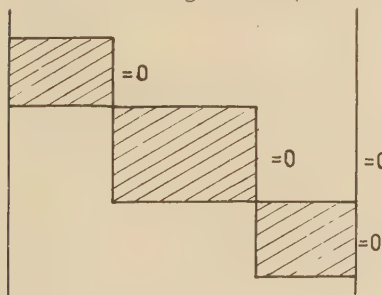
Cette qualification de symétrique provient du fait que chaque coordonnée peut s'intégrer à un type de vibration et subit, au cours des opérations de symétrie, les modifications correspondant aux caractères de ce type. Dans ces conditions S_1 et S_2 , qui appartiennent au type A_1 , et S_3 , qui appartient au type B_1 , ne pourront jamais donner lieu, dans l'expression de U ou de T , à des termes mixtes. Il n'y a toujours en effet une opération de symétrie au moins pour laquelle le caractère diffère. Il y aurait donc toujours au moins une modification du produit $S_i S_j$, qui serait incompatible avec l'invariance de l'énergie de déformation de la molécule au cours des opérations de symétrie.

Dans ces conditions les coordonnées symétriques devront être les bases de représentations irréductibles du groupe de symétrie de la molécule et posséder toutes les propriétés de telles représentations. La propriété que nous venons de préciser pour une vibration simple se retrouve pour les vibrations dégénérées, à condition que ces relations qui définissent les coordonnées symétriques à partir des coordonnées internes soient semblables.

Dans ces conditions, si par exemple S_a et S_b sont les 2 coordonnées symétriques qui définissent une oscillation doublement dégénérée, dans l'expression de U et de T , non seulement les termes $S_a S_\lambda$ ou $S_b S_\lambda$, mais encore les termes $S_a S_b$ seront absents.

On peut de plus prévoir une simplification dans la recherche des coordonnées symétriques relatives à une vibration dégénérée. Les facteurs de l'équation séculaire correspondant à une vibration dégénérée d'ordre d seront au nombre de d et tous identiques.

On n'aura donc besoin que d'une coordonnée symétrique de la série de γ coordonnées symétriques et au lieu d'avoir, pour un modèle de vibration dégénérée, $a_i d_i$ coordonnées symétriques, il suffira d'en avoir a_γ , ce qui est d'ailleurs compatible avec l'origine même de ces vibrations dégénérées (racines multiples d'une équation).



Par l'utilisation des coordonnées symétriques répondant à ces conditions, le déterminant final sera constitué par une série de déterminants partiels correspondant chacun à un mode de vibration. C'est un résultat analogue à celui que nous avons obtenu par la méthode des configurations, ce qui d'ailleurs n'est pas étonnant, les configurations comme les coordonnées symétriques étant toutes les deux des images des coordonnées normales.

3/ Construction des coordonnées symétriques.

Du fait que ce sont les opérations de symétrie qui seront la base de la construction, on conçoit qu'il vaut mieux partir d'un ensemble de coordonnées internes homogène et complet, quitte à obtenir des zéros dans l'équation séculaire par suite de la surabondance.

a) Cas des vibrations simples.

Soient S les coordonnées internes. On recherche une combinaison linéaire,

$$S = u_1 s_1 + u_2 s_2 + \dots + u_j s_j + \dots$$

qui se transforme comme une coordonnée normale du mouvement au cours d'une opération de symétrie.

Soit χ l'élément de symétrie, $\chi(\chi)$ le caractère de la représentation envisagée associée à χ . La transformation de S au cours de χ peut se définir de 2 façons.

- On remplace $s_1 \dots s_j \dots$ par les coordonnées internes qui les remplacent au cours de χ

Par exemple, si s_1 et s_j se permutent. Il peut d'ailleurs se faire, en particulier dans le cas d'angle de 2 plans, ou d'angles liaison-plan que la permutation se fasse avec un changement de signe. Aussi écrira-t-on :

$$S' = \epsilon u_1 s_j + \dots + \epsilon u_j s_1 + \dots \quad \text{avec } \epsilon = \pm 1$$

- On peut aussi multiplier S par $\chi(\chi)$

$$S' = \chi(\chi) u_1 s_1 + \dots + \chi(\chi) u_j s_j + \dots$$

En comparant ces 2 relations on voit que

$$\epsilon u_j = \chi(\chi) u_1 \quad \text{ou} \quad u_j = \epsilon \chi(\chi) u_1$$

Donc
$$S = u_1 \sum_x \chi(\chi) R_{s_1}$$

R_{s_1} (quelquefois affecté du signe -) est la coordonnée qui prend la place de s_1 , au cours de χ . Les coordonnées S seront donc déterminées à un coefficient près u_1 . On fixe u_1 de façon que S soit normalisé et on le représente par Π

La normalisation revient à choisir Π de façon à ce que les relations qui donnent S en fonction des s soient les mêmes que celles qui donneront s en fonction des S ce qui revient à écrire que les systèmes de coordonnées sont orthogonaux.

$$\Pi^2 (u_1 + u_2 + \dots) = 1$$

Pour

$$H_2 O, \quad \Pi = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

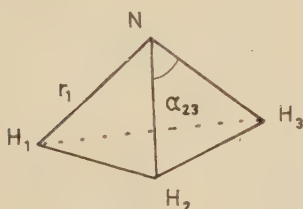
b) Cas des oscillations dégénérées.

Deux cas peuvent se présenter.

- Si un seul ensemble de coordonnées internes équivalentes intervient dans cette vibration dégénérée, aucune difficulté supplémentaire ne s'introduit et la méthode de construction des vibrations simples va s'appliquer. Il suffira alors de construire une seule coordonnée symétrique.

- Si on a plusieurs ensembles de coordonnées internes équivalentes pour une même vibration dégénérée, étant donné la condition signalée plus haut, (les représentations doivent être semblables), il faut que les coordonnées de départ, pour chaque ensemble, possèdent la même orientation, la même symétrie propre, ce qui imposera quelquefois d'utiliser une combinaison linéaire des coordonnées internes primitives.

Exemple :



Étudions les coordonnées symétriques de la vibration E de NH_3 .

Les ensembles sont r_1, r_2, r_3

$$\alpha_{12}, \alpha_{23}, \alpha_{31}$$

$$\begin{aligned} \text{- Ensemble } r \quad S_r^{(E)} &= \begin{pmatrix} 2r_1 - r_2 - r_3 \\ E \quad 2C_3 \end{pmatrix} = \\ &= 1/\sqrt{6} (2r_1 - r_2 - r_3) \end{aligned}$$

- Ensemble α . Il faut partir, soit d'un

α qui ait la même orientation que r_1 , soit d'une combinaison des α qui ait cette orientation.

Ici, α_{23} , opposé à r_1 , possède évidemment la même symétrie.

$$S_\alpha^{(E)} = \begin{pmatrix} \sum_X \chi(X) R_{\alpha_{23}} \\ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2\alpha_{23} - \alpha_{31} - \alpha_{12} \\ \sqrt{6} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\alpha_{23} - \alpha_{31} - \alpha_{12})$$

B-EXPRESSION de l'ENERGIE de DEFORMATION à PARTIR des COORDONNÉES SYMÉTRIQUES.

1/ Étude d'un cas particulier.



Proposons nous de calculer directement les expressions de U et de T pour les vibrations de l'éthylène (vibrations des liaisons C-H seulement). L'étude du groupe (D_{2h}) montre que les vibrations de C-H sont

$$\Gamma = A_g + B_{1g} + B_{2u} + B_{3u}$$

Le calcul des coordonnées symétriques, comme il est indiqué conduit à :

$$S^{A_9} = \frac{1}{2} (r_1 + r_2 + r_3 + r_4) \text{ et on a aussi } r_1 = \frac{1}{2} (S^{A_9} + S^{B_{19}} + S^{B_{24}} + S^{B_{3u}})$$

$$S^{B_{19}} = \frac{1}{2} (r_1 - r_2 - r_3 + r_4) \quad r_2 = \frac{1}{2} (S^{A_9} - S^{B_{19}} - S^{B_{2u}} + S^{B_{3u}})$$

$$S^{B_{2u}} = \frac{1}{2} (r_1 + r_2 - r_3 - r_4) \quad r_3 = \frac{1}{2} (S^{A_9} + S^{B_{19}} - S^{B_{2u}} - S^{B_{3u}})$$

$$S^{B_{3u}} = \frac{1}{2} (r_1 - r_2 + r_3 - r_4) \quad r_4 = \frac{1}{2} (S^{A_9} - S^{B_{19}} + S^{B_{2u}} - S^{B_{3u}})$$

étant donné que les coordonnées sont orthogonales.

Relativement aux r , la forme la plus générale de U est

$$2U = F(r_1^2 + r_2^2 + r_3^2 + r_4^2) + 2F'(r_1 r_2 + r_3 r_4) + 2F''(r_1 r_3 + r_2 r_4) + 2F'''(r_1 r_4 + r_2 r_3)$$

et en substituant :

$$2U = (F + F' + F'' + F''')(S^{A_9})^2 + (F - F' - F'' + F''')(S^{B_{19}})^2 + (F + F' - F'' - F''')(S^{B_{2u}})^2 + (F - F' + F'' - F''')(S^{B_{3u}})^2$$

Ce qui revient à exécuter les opérations matricielles suivantes :

$$\text{On part de : } 2U = \underline{F} \begin{bmatrix} r \\ r \end{bmatrix} \text{ et on se fixe } \begin{bmatrix} r \\ r \end{bmatrix} = \underline{D} \begin{bmatrix} S \\ S \end{bmatrix} \text{ ou } \underline{r} = \underline{S} \underline{D}_t = \underline{S} \underline{D}^{-1}$$

$$\text{Donc } 2U = \underline{S} \underline{D}^{-1} \underline{F} \underline{D} \begin{bmatrix} S \\ S \end{bmatrix} = \underline{S} \underline{\Phi} \begin{bmatrix} S \\ S \end{bmatrix} \quad \text{avec} \quad \underline{\Phi} = \underline{D}^{-1} \underline{F} \underline{D}$$

Pour T , on aura :

$$2T = \underline{\dot{r}} \underline{G}^{-1} \begin{bmatrix} \dot{r} \\ \dot{r} \end{bmatrix} = \underline{\dot{r}} \underline{\dot{S}} \quad \text{ou} \quad \underline{\dot{r}} = \underline{\dot{S}} \underline{D}^{-1}$$

$$\text{et } 2T = \underline{\dot{S}} \underline{D}^{-1} \underline{G}^{-1} \underline{D} \begin{bmatrix} \dot{S} \\ \dot{S} \end{bmatrix} = \underline{\dot{S}} \underline{H}^{-1} \begin{bmatrix} \dot{S} \\ \dot{S} \end{bmatrix} \quad \text{avec} \quad \underline{H}^{-1} = \underline{D}^{-1} \underline{G}^{-1} \underline{D}$$

Donc la loi de transformation de $\underline{G}^{-1}$ en $\underline{H}^{-1}$ est la même que celle de la transformation de $\underline{F}$ en $\underline{\Phi}$

Dans ce cas particulier, nous aurons :

$$G^{A_9} = G + G' + G'' + G''' \quad \text{avec}$$

$$G^{B_{19}} = G - G' - G'' + G''' \quad G = G_{tt} = \mu_4 = \mu$$

$$G^{B_{2u}} = G + G' - G'' - G''' \quad G' = G_{12} = G_{24} = \mu_2 \cos \alpha$$

$$G^{B_{3u}} = G - G' + G'' - G''' \quad G'' = G_{12} = G_{34} = 0 = G''' = G_{13} = G_{24}$$

2/ Méthode générale.

Nous nous proposons maintenant de calculer l'énergie de déformation dans le cas le plus général. Il nous suffira de calculer une des formes l'énergie potentielle ou l'énergie cinétique, puisque les résultats, comme nous venons de voir, doivent être semblables.

L'énergie potentielle, dans le système des coordonnées internes, était de la forme :

$$2V = \sum_{tt'} f_{tt'} S_t S_{t'}$$

en réservant ici les caractères f aux constantes de forces relatives aux coordonnées internes, les caractères F étant réservés aux constantes de forces relatives aux coordonnées symétriques

Dans le système des coordonnées symétriques, elle sera de la forme ;

$$2V = \sum_{kk'} F_{kk'} S_k S_{k'}$$

Le problème est de connaître les termes F en fonction des termes f et des coefficients u qui définissent les S en fonction des s

Remarquons que les termes f comprenaient, d'une part des termes relatifs à des combinaisons $S_t S_{t'}$ (carrés ou mixtes) de coordonnées internes équivalentes, ceci pour chaque série. D'autre part, des termes relatifs à des combinaisons $S_t S_{t'}$ (toujours mixtes) entre coordonnées internes appartenant à des ensembles différents de coordonnées internes équivalentes. L'introduction des coordonnées internes non équivalentes ne va pas modifier cette partition.

Soit donc les groupes de termes appartenant à des ensembles de coordonnées internes équivalentes.

Les coordonnées symétriques sont de la forme :

$$S_k = \sum_t u_{kt} S_t$$

donc, inversement $S_t = \sum_k (u^{-1})_{tk} S_k = \sum_k u_{kt} S_k$
(en vertu des relations d'orthogonalité)

Donc :

$$\begin{aligned} 2V &= \sum_{tt'} f_{tt'} \left(\sum_k u_{kt} S_k \right) \left(\sum_{k'} u_{kt'} S_{k'} \right) \\ &= \sum_{kk'} \sum_{tt'} (u_{kt} u_{kt'} f_{tt'}) S_k S_{k'} \end{aligned}$$

et nous cherchons $F_{kk'} = \sum_{tt'} u_{ut} u_{ut'} f_{tt'}$

Multiplions de part et d'autre par un coefficient tel que $u_{k't''}$ et sommons par rapport à k

$$\sum_k u_{kt''} F_{kk'} = \sum_{tt'} u_{kt''} \sum_k u_{kt'} u_{ut}$$

En vertu des relations d'orthogonalité

$\sum_k u_{kt''} u_{kt} = \delta_{tt''}$ Ce terme ne sera différent de zéro que si $t = t''$ et dans ce cas égal à 1. Donc :

$$\sum_k u_{kt''} F_{kk'} = \sum_{t'} u_{kt'} f_{t't''}$$

t'' est arbitraire. Nous pouvons donc, pour simplifier, considérer que $s_{t''}$ est la première coordonnée interne relative à K' . Dans ces conditions, le premier terme de la dernière égalité se ramène à $1 \cdot u_{k't''}$.

$F_{kk'}$. En effet, les $u_{kt''}$ ne seront différents de zéro que lorsque k se rapporte à une des coordonnées symétriques engendrée par $s_{t''}$. D'autre part, nous cherchons d'abord les coefficients du type $F_{k'k'}$ ($k = k'$) en admettant que cet ensemble de coordonnées internes équivalentes n'affecte qu'un type de vibration.

Dans ces conditions nous aurons :

$$F_{k'k'} = \frac{1}{u_{k't''}} \sum_{t'} u_{k't'} f_{t't''}$$

Ce qui permet d'énoncer la règle :

Pour obtenir le coefficient du carré d'une coordonnée symétrique ($F_{k'k'}$ avec $k = k'$) on multiplie la constante de force $f_{t't''}$ de la première ligne de la matrice des f ($t = 1$) et dans la colonne relative à une première coordonnée interne par le coefficient dont est affectée cette coordonnée interne dans la coordonnée symétrique. On divise ensuite par le coefficient de la première coordonnée interne de la coordonnée symétrique. On fait la somme des résultats obtenus pour chaque coordonnée interne.

Le même raisonnement conduira à une règle analogue pour les termes mixtes. Il suffira de choisir t'' comme le premier terme $S_{k''}$, de même type que $S_{k'}$. On aura :

$$\sum_k u_{kt''} F_{kk'} = u_{kt''} F_{k'k'}$$

et

$$F_{k'k'} = \frac{1}{u_{k't''}} \sum_{t'} u_{k't'} f_{t't''} \quad \text{et la règle :}$$

Pour obtenir le coefficient d'un produit de deux coordonnées symétriques $S_{k'} S_{k''}$ d'un même type, on multiplie la constante de force $f_{t't''}$ de la première ligne et dans la colonne relative à une première coordonnée interne par le coefficient dont est affectée cette coordonnée interne dans la première coordonnée symétrique. On divise ensuite par le coefficient de la première coordonnée interne dans la deuxième coordonnée symétrique. On fait la somme des résultats obtenus pour chaque coordonnée interne.

3/ Exemples d'utilisation de ces règles.

Prenons le cas du méthane dont l'état est défini par 6 coordonnées de déformation, $\alpha_{12} \alpha_{13} \alpha_{14} \alpha_{23} \alpha_{24} \alpha_{34}$ et 4 coordonnées de valences r_1 r_2 r_3 r_4

a) Coordonnée de déformation :

Les coordonnées symétriques sont :

$$S_{\alpha}^{(A_1)} = \frac{1}{\sqrt{6}} (\alpha_{12} + \alpha_{13} + \alpha_{14} + \alpha_{23} + \alpha_{24} + \alpha_{34})$$

$$S_{\alpha}^{(E)} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\alpha_{12} - \alpha_{13} - \alpha_{14} - \alpha_{23} - \alpha_{24} + 2\alpha_{34})$$

$$S_{\alpha}^{(F_2)} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_{12} - \alpha_{34})$$

Compte tenu de la symétrie, on peut dresser la matrice des coefficients f

	α_{12}	α_{13}	α_{14}	α_{23}	α_{24}	α_{34}
f_{α}	f'_{α}	f'_{α}	f'_{α}	f'_{α}	f'_{α}	f''_{α}
		f_{α}	f'_{α}	f'_{α}	f''_{α}	f'_{α}
			f_{α}	f''_{α}	f'_{α}	f'_{α}
				f_{α}	f'_{α}	f'_{α}
					f_{α}	f'_{α}
						f_{α}

D'après la règle, les coefficients F seront.:

Pour $(S_{\alpha}^{A_1})^2$ $F_{\alpha}^{A_1} = f_{\alpha} + 4f'_{\alpha} + f''_{\alpha}$

pour $(S_{\alpha}^E)^2$ $F_{\alpha}^E = f_{\alpha} - 2f'_{\alpha} + f''_{\alpha}$

pour $(S_{\alpha}^{F_2})^2$ $F_{\alpha}^{F_2} = f_{\alpha} - f''_{\alpha}$

b) Coordonnées de valence.

Nous avons les coordonnées symétriques et la matrice des f .

$$S_r^{A_1} = \frac{1}{2} (r_1 + r_2 + r_3 + r_4)$$

$$S_r^{F_2} = \frac{1}{2} (r_1 + r_2 - r_3 - r_4)$$

	r_1	r_2	r_3	r_4
f_r	f_r	f'_r	f'_r	f'_r
		f_r	f'_r	f'_r
			f_r	f'_r
				f_r

d'où les coefficients F :

pour $(S_r^{A_1})^2$ $F_r^{A_1} = f_r + 3f'_r$

pour $(S_r^{F_2})^2$ $F_r^{F_2} = f_r - f'_r$

c) Termes mixtes

Le tableau des f est :

	α_{12}	α_{13}	α_{14}	α_{23}	α_{24}	α_{34}
r_1	f_{ra}	f_{ra}	f_{ra}	f'_{ra}	f'_{ra}	f'_{ra}
r_2	f_{ra}	f'_{ra}	f'_{ra}	f_{ra}	f_{ra}	f'_{ra}
r_3	f'_{ra}	f_{ra}	f'_{ra}	f_{ra}	f'_{ra}	f_{ra}
r_4	f'_{ra}	f'_{ra}	f_{ra}	f'_{ra}	f_{ra}	f_{ra}

Par exemple pour F_2 :

$$\left. \begin{aligned} S_r^{F_2} &= \frac{1}{2} (r_1 + r_2 - r_3 - r_4) \\ S_{\alpha}^{F_2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\alpha_{12} - \alpha_{34}) \end{aligned} \right\} F_{ra}^{F_2} = 2 \left(\frac{f_{ra}}{\sqrt{2}} - \frac{f'_{ra}}{\sqrt{2}} \right) = \sqrt{2} (f_{ra} - f'_{ra})$$

Remarquons que l'on peut grouper les 3 matrices en un seul tableau.

	α_{12}	α_{13}	α_{14}	α_{23}	α_{24}	α_{34}	r_1	r_2	r_3	r_4
α_{12}	f_{α}	f'_{α}	f'_{α}	f'_{α}	f'_{α}	f''_{α}	$f_{\alpha r}$	$f_{\alpha r}$	$f'_{\alpha r}$	$f'_{\alpha r}$
r_1							f_r	f'_r	f'_r	f'_r

On peut enfin montrer, ce qui simplifiera souvent les calculs, que si dans un tableau des coefficients f , les coefficients relatifs à un produit de coordonnées internes (t et t') sont égaux ($f_{it} = f_{it'}$) les coefficients des coordonnées internes t et t' intervenant dans n'importe quelle coordonnée symétrique seront égaux, autrement dit :

$$\text{Si } f_{it} = f_{it'} \text{ et } S_k = \sum_t u_{kt} s_t, \quad u_{kt} = u_{kt'}$$

4/ Cas anormaux.

Dans certains cas, les règles générales précédentes ne s'appliquent pas telles quelles et leur utilisation impose certaines transformations. Cela arrive en particulier dans le cas des coordonnées surabondantes et dans le cas où un ensemble de coordonnées internes équivalentes intervient dans plus d'un type de vibration.

a) Cas de coordonnées internes surabondantes.

Soit pour un mode de vibration, les coordonnées symétriques S_r , S_α et S_β et supposons qu'entre S_α et S_β , on ait une condition de surabondance de la forme :

$$k S_\alpha - S_\beta = 0$$

Dans ces conditions :

$$2U = F_{rr} S_r^2 + F_{\alpha\alpha} S_\alpha^2 + F_{\beta\beta} S_\beta^2 + 2F_{r\alpha} S_r S_\alpha + 2F_{r\beta} S_r S_\beta + 2F_{\alpha\beta} S_\alpha S_\beta$$

Éliminons S_β . Il vient :

$$2U = F_{rr} S_r^2 + F_{\alpha\alpha} S_\alpha^2 + k^2 F_{\beta\beta} S_\alpha^2 + 2F_{r\alpha} S_r S_\alpha + 2k F_{r\beta} S_r S_\alpha + 2k F_{\alpha\beta} S_\alpha S_\alpha$$

et la matrice $\mathbf{F}$ devient :

$2U$	S_r	S_α
	F_{rr}	$F_{r\alpha} + k F_{r\beta}$
	$F_{r\alpha} + k F_{r\beta}$	$F_{\alpha\alpha} + k^2 F_{\beta\beta} + 2k F_{\alpha\beta}$

La matrice $\mathbf{G}$ qui donnera l'énergie cinétique se construira comme $\mathbf{F}$ avec seulement les coordonnées S_r et S_α .

On voit que dans $\mathbf{F}$ intervient le coefficient $F_{r\alpha} + k F_{r\beta}$ par exemple. Or il est souvent impossible de déterminer $F_{r\beta}$. En réalité, seule intervient la somme $(F_{r\alpha} + k F_{r\beta})$. Or il est parfaitement correct d'appeler ce terme entre parenthèses $F_{r\alpha}$, ce qui revient à admettre pour $F_{r\beta}$ la valeur de zéro.

Dans ces conditions, l'élimination de la coordonnée surabondante revient à négliger dans les matrices $\mathbf{F}$ et $\mathbf{G}$ les lignes et colonnes correspondant à cette coordonnée surabondante.

Cette règle peut se généraliser dans le cas où il y a r relations linéaires de surabondance. On aie alors les r lignes et r colonnes dans les r matrices.

b) Cas où un même ensemble de coordonnées équivalentes intervient dans plusieurs modes :

Il faut dans ce cas utiliser comme coordonnées internes, géné-

matrices des coordonnées symétriques, des combinaisons linéaires des coordonnées internes initiales de telle sorte que ces nouvelles coordonnées internes puissent se grouper en plusieurs séries de coordonnées équivalentes, chacune d'elles étant affectée à un seul mode de vibration. Ces combinaisons sont la plupart du temps choisies de façon à mettre en évidence un mouvement général de la molécule (torsion, balancement, ...)

C-PROCESSUS des OPERATIONS.

1/ Introduction des coordonnées internes.

Comme pour la méthode des configurations, nous allons reprendre et résumer les diverses opérations qu'il convient de faire pour l'étude des vibrations d'une molécule.

a) Etude du groupe de symétrie.

Pour mémoire, nous rappelons l'étude préliminaire du groupe de symétrie et l'établissement du tableau des caractères. On y ajoutera les caractères de la représentation Γ_c , ce qui nous donnera le dénombrement des vibrations et la classification de leurs modes.

b) Choix de coordonnées internes.

On fixera ensuite les coordonnées internes qui permettent de décrire le mouvement. On fera la réduction de la représentation Γ_I et on reprendra le dénombrement des vibrations et leur affectation à différents modes de vibration. Il faudra pour cela mettre en évidence les ensembles de coordonnées internes équivalentes.

Il conviendra alors, d'après les résultats de ce dénombrement d'une part de remplacer le cas échéant certaines de ces coordonnées internes par des combinaisons linéaires qui ne se manifestent qu'une fois dans chaque type de vibration, d'autre part de rechercher les relations de surabondance dont l'existence sera mise en évidence en comparant les résultats de la réduction de Γ_I à ceux de la réduction de Γ_c

c) Expression des coordonnées internes en fonction des coordonnées cartésiennes

On utilisera pour cela les formules générales qui donnent :
(coordonnées internes) $X = \sum B_{Xk} \vec{r}_k$

$\vec{r}_k$ étant l'élongation du $k^{ème}$ atome participant à cette élongation.

d) Expression de l'énergie potentielle

C'est l'écriture de la matrice F , dans sa forme la plus générale, avec les simplifications (égalité ou annulation de certains termes) qu'entraîne la symétrie de la molécule.

e) Expression de l'énergie cinétique.

C'est l'écriture de la matrice G , dont l'inverse fournit l'éner-

gie cinétique. Cette matrice $\vec{G}$ possède la même structure que la matrice $\vec{F}$ (c'est pour cela qu'on commence par $\vec{F}$ qui, la plupart du temps, est plus facile à aborder). Les termes $G_{\alpha\alpha'}$ de cette matrice sont de la forme :

$$G_{\alpha\alpha'} = \sum_{\alpha=1}^n \vec{B}_{\alpha\alpha} \vec{B}_{\alpha'\alpha}$$

2/ Introduction des coordonnées symétriques.

a) Formation des coordonnées symétriques.

On utilisera pour cela les règles de construction indiquées. Dans les cas des vibrations dégénérées, il faudra, dans certains cas, introduire des combinaisons linéaires des coordonnées internes primitives pour que les ensembles de coordonnées internes qu'engendreront les coordonnées symétriques aient la même symétrie propre.

b) Formation des matrices $\vec{F}$ et $\vec{G}$ pour chaque modes de vibration.

C'est le calcul des termes $F_{tt'}$ en fonction des termes $f_{tt'}$, calcul qui se reproduira exactement pour les $G_{tt'}$ en fonction des $g_{tt'}$.

c) Equations séculaires.

Pour chaque type de vibration, nous pouvons écrire l'équation séculaire, soit sous la forme $|\vec{F} - \vec{G}^{-1}\omega^2| = 0$, soit sous des formes équivalentes.

On pourra évidemment organiser le calcul suivant la molécule étudiée. La plupart du temps, les vibrations dans le plan n'interfèrent pas avec les vibrations hors du plan. Nous aurons intérêt à séparer alors les 2 études.

Les résultats que l'on obtiendra seront des équations qui font intervenir l'énergie potentielle sous sa forme la plus générale. On pourra alors imaginer toutes les simplifications qui faciliteront le calcul, soit des fréquences, soit des constantes de forces.

IV

ETUDE des VIBRATIONS de l'ION GUANIDIUM

par la

METHODE des COORDONNEES SYMETRIQUES

Etude préliminaire de la symétrie de la molécule.

Ce paragraphe figure ici pour mémoire. Nous avons déjà précisé les caractères du groupe D_{3h} , dont l'ion guanidium possède les propriétés de symétrie. Nous en avons dressé le tableau. Nous y avons adjoint les caractères de M_c et nous avons opéré la réduction de M_c suivant chacun des types de vibration.

Remarquons que chacun des atomes possède une symétrie propre : l'atome de carbone celle de D_{3h} , les atomes d'azote celle de C_{2v} , les atomes d'hydrogène celle de C_s .

Nous avons noté que les coordonnées dans le plan ne se mélangent pas avec les coordonnées dans l'espace.

Nous allons donc d'abord étudier les vibrations dans le plan (A'_1 A'_2 E') et ensuite les vibrations hors du plan (A''_1 A''_2 E'').

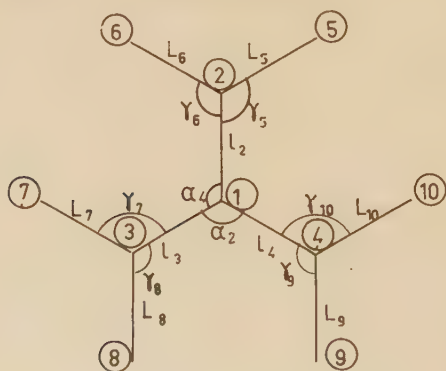
PREMIERE PARTIE

VIBRATIONS dans le PLAN

A-INTRODUCTION des COORDONNEES INTERNES.

1/ Choix des coordonnées internes et répartition en ensembles.

a) Choix des coordonnées internes.



Dans le plan, l'ion est entièrement défini par les longueurs des liaisons C-N dont les variations sont l_2 l_3 l_4 , des liaisons N-H, dont les variations sont l_5 l_6 . . . l_{10} , par les valeurs des angles N - C - N, dont les variations sont α_2 α_3 α_4 , des angles C - N - H dont les variations sont

γ_5 γ_6 . . . γ_{10}

Dans ces conditions, l'état de la molécule déformée, à partir de sa position d'équilibre, sera entièrement définie par les 18 coordonnées internes :

$$l_2, l_3, l_4, L_5, \dots, L_{10}, \alpha_2, \dots, \alpha_4, \gamma_5, \dots, \gamma_{10}$$

En réalité, nous savons que les vibrations planes sont au nombre de 17 (autrement dit, $2n-3$). Ces 18 coordonnées internes doivent donc être reliées par une condition de surabondance. Elle est ici évidente. On a en effet : $\alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 = 0$

b) Réduction des coordonnées internes et mise en évidence des coordonnées internes équivalentes.

Les l (l_2, l_3, l_4) forment évidemment un ensemble de coordonnées internes équivalentes qui a C_{2v} comme symétrie propre. Il en est de même des α ($\alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$)

Les L et les γ , qui définissent la position des atomes d'hydrogène, constituent chacun un ensemble de coordonnées internes équivalentes, qui ont tous les deux la même symétrie propre, à savoir C_s .

Les caractères relatifs à C_{2v} se trouvent immédiatement :

$$\chi_l(E)=3, \chi_l(2C_2)=1, \chi_l(3C_2)=1, \chi_l(\sigma_h)=3, \chi_l(2S_3)=0, \chi_l(3\sigma_v)=1$$

$$\text{Il s'en suit pour } a_l^{A_1'} = \frac{1}{12} (3+3+3+3) = 1$$

$$a_l^{A_2'} = 1$$

$$a_l^{E'} = 1$$

Il en sera de même pour les α .

Pour les 2 autres ensembles, de symétrie C_s :

$$\chi_L(E)=6, \chi_L(2C_2)=0, \chi_L(3C_2)=0, \chi_L(\sigma_h)=6, \chi_L(2S_3)=0, \chi_L(3\sigma_v)=0$$

$$\text{Donc } a_L^{A_1'} = 1, \quad a_L^{A_2'} = 1, \quad a_L^{E'} = 2, \quad \text{résultats valables aussi pour les } \gamma$$

On groupe dans un tableau :

	Ensemble l	Ensemble α	Ensemble L	Ensemble γ	Total
A_1'	1	1	1	1	4-1 = 3
A_2'	0	0	1	1	2
E'	1	1	2	2	6

Nous avons vu qu'il fallait choisir des ensembles de coordonnées internes équivalentes qui ne se manifestent qu'une fois dans chaque type de vibration.

On est ainsi conduit à introduire de nouvelles coordonnées internes ;

$$t_2 = \gamma_5 + \gamma_6$$

$$p_2 = \gamma_5 + \gamma_6$$

$$t_3 = \gamma_7 + \gamma_8$$

$$p_3 = \gamma_7 + \gamma_8$$

$$t_4 = \gamma_9 + \gamma_{10}$$

$$p_4 = \gamma_9 + \gamma_{10}$$

Ces deux ensembles possèdent en effet la symétrie C_{2v} et vont se manifester de la même façon que les ensembles l et α

Pour compléter, nous poserons :

$$s_2 = \gamma_5 - \gamma_6$$

$$q_2 = \gamma_5 - \gamma_6$$

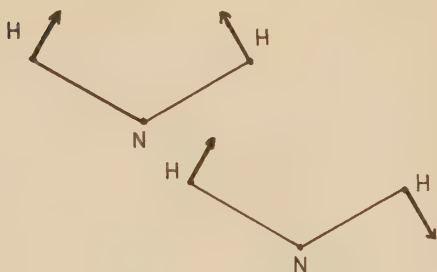
$$s_3 = \gamma_7 - \gamma_8$$

$$q_3 = \gamma_7 - \gamma_8$$

$$s_4 = \gamma_9 - \gamma_{10}$$

$$q_4 = \gamma_9 - \gamma_{10}$$

Remarquons que ces coordonnées ainsi introduites ont une signification physique.



En effet, $s = 0$ correspond à une vibration de déformation du groupement

NH_2 , $t = 0$ à une rotation de NH_2 par rapport à la liaison $C-N$

Le tableau de dénombrement des fréquences à l'aide des nouvelles coordonnées internes devient :

	ens. C	ens. α	ens. t	ens. p	ens. s	ens. q	Total
A_1	1	1	1	1	0	0	$4 - 1 = 3$
A_2'	0	0	0	0	1	1	2
E'	1	1	1	1	1	1	6

2/ Expression de l'énergie potentielle.

Rappelons que $2U = \sum_{t,t'} F_{tt'} S_t S_{t'}$ ou $2U = \underline{S} \underline{F} \underline{S}$

C'est donc cette matrice $\underline{F}$ qu'il s'agit de déterminer.

Si nous faisons le tableau des différents coefficients $F_{tt'}$ pour les 18 coordonnées internes, nous aurons à priori $18 \times 18 = 324$ coefficients différents. Comme $F_{tt'} = F_{t't}$, la matrice sera symétrique. Il n'y aura donc que $\frac{18 \times 18}{2} + 18 = 180$

Mais parmi ces 180 coefficients, beaucoup d'entre eux seront égaux (certains doivent être nuls) pour satisfaire l'invariance de l'énergie potentielle au cours des opérations de symétrie.

C'est pour cela qu'il est intéressant de dresser à l'avance le tableau de permutation des coordonnées internes entre elles au cours des opérations de symétrie. Les seules utiles pour les vibrations dans le plan seront les 3 opérations C_2 (C_2' C_2'' C_2''') et les 2 opérations C_3 (C_3' C_3'')

(Voir tableau page 78)

On utilise ce tableau de la façon suivante :

Prenons par exemple le terme $F_{l_2 l_3} l_2 l_3$

Le tableau nous montre qu'au cours des opérations de symétrie, $l_2 l_3$ se transforme en $l_2 l_4$ et $l_3 l_4$

Donc $F_{l_2 l_3} = F_{l_3 l_4} = F_{l_2 l_4}$

Nous l'appellerons $F_{l'}$

Prenons de même le terme : $F_{l_2 q_2} l_2 q_2$
Appliquons à l_2 et q_2 l'opération C_2' . Le tableau montre que

$$F_{l_2 q_2} l_2 q_2 = - F_{l_2 q_2} l_2 q_2$$

Il s'en suit que $F_{l_2 q_2} = 0$

On arrive ainsi à simplifier considérablement la matrice $\underline{F}$ qui prend alors la forme définitive suivante :

(Voir tableau page 79)

Nous voyons qu'il ne reste plus que 34 coefficients $F_{tt'}$. Donc l'étude des vibrations planes de l'ion guanidium nécessitera l'introduction de 34 constantes de forces, si l'on veut exprimer l'énergie potentielle sous sa forme la plus complète.

	C_2'	C_2''	C_2'''	C_3'	C_3''
l_2	l_2	l_4	l_3	l_3	l_4
l_3	l_4	l_3	l_2	l_4	l_2
l_4	l_3	l_2	l_4	l_2	l_3
l_5	l_6	l_{10}	l_8	l_7	l_9
l_6	l_5	l_9	l_7	l_8	l_{10}
l_7	l_{10}	l_8	l_6	l_9	l_5
l_8	l_9	l_7	l_5	l_{10}	l_6
l_9	l_8	l_6	l_{10}	l_5	l_7
l_{10}	l_7	l_5	l_9	l_6	l_8
$p_2 = l_5 + l_6$	p_2	p_4	p_3	p_3	p_4
$p_3 = l_7 + l_8$	p_4	p_3	p_2	p_4	p_2
$p_4 = l_9 + l_{10}$	p_3	p_2	p_4	p_2	p_3
$q_2 = l_5 - l_6$	$-q_2$	$-q_4$	$-q_3$	q_3	q_4
$q_3 = l_7 - l_8$	$-q_4$	$-q_3$	$-q_2$	q_4	q_2
$q_4 = l_9 - l_{10}$	$-q_3$	$-q_2$	$-q_4$	q_2	q_3

	C_2'	C_2''	C_2'''	C_3'	C_3''
α_2	α_2	α_4	α_3	α_3	α_4
α_3	α_4	α_3	α_2	α_4	α_2
α_4	α_3	α_2	α_4	α_2	α_3
γ_5	γ_6	γ_{10}	γ_8	γ_7	γ_9
γ_6	γ_5	γ_9	γ_7	γ_8	γ_{10}
γ_7	γ_{10}	γ_8	γ_6	γ_9	γ_5
γ_8	γ_9	γ_7	γ_5	γ_{10}	γ_6
γ_9	γ_8	γ_6	γ_{10}	γ_5	γ_7
γ_{10}	γ_7	γ_5	γ_9	γ_6	γ_8
$t_2 = \gamma_5 + \gamma_6$	t_2	t_4	t_3	t_3	t_4
$t_3 = \gamma_7 + \gamma_8$	t_4	t_3	t_2	t_4	t_2
$t_4 = \gamma_9 + \gamma_{10}$	t_3	t_2	t_4	t_2	t_3
$s_2 = \gamma_5 - \gamma_6$	$-s_2$	$-s_4$	$-s_3$	s_3	s_4
$s_3 = \gamma_7 - \gamma_8$	$-s_4$	$-s_3$	$-s_2$	s_4	s_2
$s_4 = \gamma_9 - \gamma_{10}$	$-s_3$	$-s_2$	$-s_4$	s_2	s_3

Matrice $\tilde{F}$

	l_2	l_3	l_4	α_2	α_3	α_4	p_2	p_3	p_4	t_2	t_3	t_4	q_2	q_3	q_4	s_2	s_3	s_4
l_2	F_l	F'_l	F'_l	$F_{l\alpha}$	$F'_{l\alpha}$	$F'_{l\alpha}$	F_{lp}	F'_{lp}	F'_{lp}	F_{lt}	F'_{lt}	F'_{lt}	0	F_{lq}	$-F'_{lq}$	0	F'_{ls}	$-F'_{ls}$
l_3		F_l	F'_l	$F_{l\alpha}$	$F'_{l\alpha}$	$F'_{l\alpha}$	F_{lp}	F'_{lp}	F'_{lp}	F_{lt}	F'_{lt}	F'_{lt}	$-F'_{lq}$	0	F_{lq}	$-F'_{ls}$	0	F'_{ls}
l_4			F_l	$F'_{l\alpha}$	$F'_{l\alpha}$	$F'_{l\alpha}$	F_{lp}	F'_{lp}	F'_{lp}	F_{lt}	F'_{lt}	F'_{lt}	F_{lq}	$-F'_{lq}$	0	F_{ls}	$-F'_{ls}$	0
α_2				F_α	F'_α	F'_α	$F_{\alpha p}$	$F'_{\alpha p}$	$F'_{\alpha p}$	$F_{\alpha t}$	$F'_{\alpha t}$	$F'_{\alpha t}$	0	$F_{\alpha q}$	$-F'_{\alpha q}$	0	$F'_{\alpha s}$	$-F'_{\alpha s}$
α_3					F_α	F'_α	$F_{\alpha p}$	$F'_{\alpha p}$	$F'_{\alpha p}$	$F_{\alpha t}$	$F'_{\alpha t}$	$F'_{\alpha t}$	$-F'_{\alpha q}$	0	$F_{\alpha q}$	$-F'_{\alpha s}$	0	$F'_{\alpha s}$
α_4						F_α	$F'_{\alpha p}$	$F'_{\alpha p}$	$F_{\alpha p}$	$F_{\alpha t}$	$F'_{\alpha t}$	$F'_{\alpha t}$	$F_{\alpha q}$	$-F'_{\alpha q}$	0	$F_{\alpha s}$	$-F'_{\alpha s}$	0
p_2							F_p	F'_p	F'_p	F_{pt}	F'_{pt}	F'_{pt}	0	F_{pq}	$-F'_{pq}$	0	F'_{ps}	$-F'_{ps}$
p_3								F_p	F'_p	F_{pt}	F'_{pt}	F'_{pt}	$-F'_{pq}$	0	F_{pq}	$-F'_{ps}$	0	F'_{ps}
p_4									F_p	F'_{pt}	F'_{pt}	F_{pt}	F_{pq}	$-F'_{pq}$	0	F_{ps}	$-F'_{ps}$	0
t_2										F_t	F'_t	F'_t	0	F_{tq}	$-F'_{tq}$	0	F'_{ts}	$-F'_{ts}$
t_3											F_t	F'_t	F'_{tq}	0	F_{tq}	$-F'_{ts}$	0	F'_{ts}
t_4												F_t	F'_{tq}	$-F'_{tq}$	0	F'_{ts}	$-F'_{ts}$	0
q_2													F_q	F'_q	F'_q	F_{qs}	F'_{qs}	F'_{qs}
q_3														F_q	F'_q	F'_{qs}	F_{qs}	F'_{qs}
q_4															F_q	F_{qs}	F'_{qs}	F_{qs}
s_2																F_s	F'_s	F'_s
s_3																	F_s	F'_s
s_4																		F_s

3/ Expression de l'énergie cinétique.

a) Rappel des définitions:

L'énergie cinétique a la forme $2T = \sum_{tt'} (G^{-1})_{tt'} \dot{S}_t \dot{S}_{t'} = \dot{\underline{S}} \underline{G}^{-1} \dot{\underline{S}}$

matrice $\underline{G}^{-1}$ étant définie par les termes de la matrice inverse $\underline{G}$ qui sont

$$G_{tt'} = \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \mathbf{B}_{t\alpha} \cdot \mathbf{B}_{t'\alpha} = \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} S_{t\alpha} S_{t'\alpha} = \sum_{\alpha} \mu_{\alpha} \vec{S}_{t\alpha} \cdot \vec{S}_{t'\alpha}$$

Rappelons qu'une coordonnée interne S_t dépendant des élongations de k atomes, $\rho_1 \rho_2 \dots \rho_k$ est égale à :

$$S_t = \vec{S}_{t_1} \cdot \vec{\rho}_1 + \vec{S}_{t_2} \cdot \vec{\rho}_2 + \dots + \vec{S}_{t_k} \cdot \vec{\rho}_k$$

L'écriture de termes $G_{tt'}$ consiste donc à prendre 2 coordonnées internes $S_t, S_{t'}$ (t peut être égal à t') et à multiplier l'inverse de la masse de chaque atome qui participe à ces 2 coordonnées internes par les vecteurs

$S_{t\alpha}$ et $S_{t'\alpha}$ qui représentent en somme la liaison géométrique entre l'élongation ρ_{α} de l'atome et la coordonnée interne S_t . On fait la somme pour tous les atomes communs aux deux coordonnées internes.

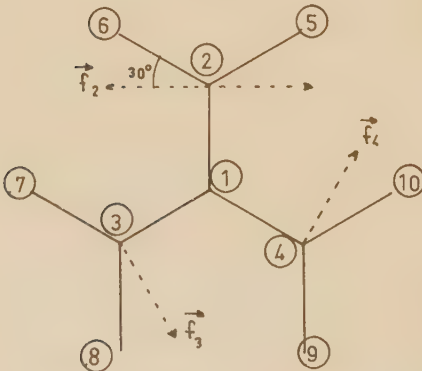
Une première partie du calcul consistera à écrire les valeurs des vecteurs $S_{t\alpha}$ pour chaque coordonnée interne et relatifs à chaque atome, ce qui revient à écrire la valeur de chaque coordonnée interne en fonction des élongations des atomes. Nous avons pour cela des formules générales pour chaque type de coordonnée interne.

Il faudra ensuite pour les termes $G_{tt'}$ qui existent (on se rapportera pour cela à la matrice $\underline{F}$) faire la somme des produits $\mu_{\alpha} S_{t\alpha} S_{t'\alpha}$ pour les seuls atomes communs à S_t et $S_{t'}$

b) Calcul des vecteurs

- Variation de longueur des liaisons :

$$S_t = \vec{S}_{tI} \cdot \vec{\rho}_I + \vec{S}_{tII} \cdot \vec{\rho}_{II} \quad \text{avec} \quad \vec{S}_{tII} = \vec{e}_{tII} \quad \vec{S}_{tI} = -\vec{e}_{tII}$$



$\vec{e}_{tII}$ étant le vecteur unitaire porté par (I) et (II)

Dans cette formule, comme dans celles relatives aux angles vont intervenir les vecteurs unitaires $\vec{e}$ portés par les différentes liaisons. La figure met en évidence les différentes simplifications qui vont intervenir. Notons que nous utiliserons les vecteurs $\vec{f}_2, \vec{f}_3, \vec{f}_4$ perpendiculaires en (2), (3) et (4) aux liaisons. C - N

On trouve ainsi :

$$\begin{cases} l_2 = -\vec{e}_{12} \cdot \vec{\rho}_1 + \vec{e}_{12} \cdot \vec{\rho}_2 \\ l_3 = -\vec{e}_{13} \cdot \vec{\rho}_1 + \vec{e}_{13} \cdot \vec{\rho}_3 \\ l_4 = -\vec{e}_{14} \cdot \vec{\rho}_1 + \vec{e}_{14} \cdot \vec{\rho}_4 \end{cases}$$

et, avec $-\vec{e}_{25} - \vec{e}_{26} = -\vec{e}_{12}$

$$\vec{e}_{25} - \vec{e}_{26} = -\sqrt{3} \vec{f}_2$$

$$L_5 = -\vec{e}_{25} \cdot \vec{\rho}_2 + \vec{e}_{25} \cdot \vec{\rho}_5$$

$$L_6 = -\vec{e}_{26} \cdot \vec{\rho}_2 + \vec{e}_{26} \cdot \vec{\rho}_6$$

$$L_7 = -\vec{e}_{37} \cdot \vec{\rho}_3 + \vec{e}_{37} \cdot \vec{\rho}_7$$

$$L_8 = -\vec{e}_{38} \cdot \vec{\rho}_3 + \vec{e}_{38} \cdot \vec{\rho}_8$$

$$L_9 = -\vec{e}_{49} \cdot \vec{\rho}_4 + \vec{e}_{49} \cdot \vec{\rho}_9$$

$$L_{10} = -\vec{e}_{410} \cdot \vec{\rho}_4 + \vec{e}_{410} \cdot \vec{\rho}_{10}$$

$$\begin{cases} p_2 = -\vec{e}_{12} \cdot \vec{\rho}_2 + \vec{e}_{25} \cdot \vec{\rho}_5 + \vec{e}_{26} \cdot \vec{\rho}_6 \\ p_3 = -\vec{e}_{13} \cdot \vec{\rho}_3 + \vec{e}_{37} \cdot \vec{\rho}_7 + \vec{e}_{38} \cdot \vec{\rho}_8 \\ p_4 = -\vec{e}_{14} \cdot \vec{\rho}_4 + \vec{e}_{49} \cdot \vec{\rho}_9 + \vec{e}_{410} \cdot \vec{\rho}_{10} \end{cases}$$

$$\begin{cases} q_2 = -\sqrt{3} \vec{f}_2 \cdot \vec{\rho}_2 + \vec{e}_{25} \cdot \vec{\rho}_5 - \vec{e}_{26} \cdot \vec{\rho}_6 \\ q_3 = -\sqrt{3} \vec{f}_3 \cdot \vec{\rho}_3 + \vec{e}_{37} \cdot \vec{\rho}_7 - \vec{e}_{38} \cdot \vec{\rho}_8 \\ q_4 = -\sqrt{3} \vec{f}_4 \cdot \vec{\rho}_4 + \vec{e}_{49} \cdot \vec{\rho}_9 - \vec{e}_{410} \cdot \vec{\rho}_{10} \end{cases}$$

- Variations des angles N - C - N .



$$\text{on a } S_{\text{tI}} = -\frac{\vec{e}_{\text{II I}} + 2\vec{e}_{\text{III I}}}{l\sqrt{3}}$$

$$S_{\text{tII}} = -\frac{\vec{e}_{\text{III II}} + 2\vec{e}_{\text{MI}}}{l\sqrt{3}}$$

$$S_{\text{tIII}} = \sqrt{3} \frac{\vec{e}_{\text{III I}} \cdot \vec{e}_{\text{III I}}}{l}$$

On trouve ainsi pour α_2 :

$$\alpha_2 = \frac{\sqrt{3}}{l} (\vec{e}_{14} - \vec{e}_{13}) \cdot \vec{\rho}_1 - \frac{1}{l\sqrt{3}} (\vec{e}_{13} + 2\vec{e}_{14}) \cdot \vec{\rho}_3 - \frac{1}{l\sqrt{3}} (\vec{e}_{14} + 2\vec{e}_{13}) \cdot \vec{\rho}_4$$

or : $\vec{e}_{14} + \vec{e}_{13} = -\vec{e}_{12}$ et $2\vec{e}_{14} - \vec{e}_{13} = \sqrt{3} \vec{f}_3$

D'où les α :

$$\begin{cases} \alpha_2 = -\frac{\sqrt{3}}{l} \vec{e}_{12} \cdot \vec{\rho}_1 + \frac{\vec{f}_2 \cdot \vec{\rho}_3}{l} + \frac{\vec{f}_4 \cdot \vec{\rho}_4}{l} \\ \alpha_3 = -\frac{\sqrt{3}}{l} \vec{e}_{13} \cdot \vec{\rho}_1 + \frac{\vec{f}_2 \cdot \vec{\rho}_2}{l} - \frac{\vec{f}_4 \cdot \vec{\rho}_4}{l} \\ \alpha_4 = -\frac{\sqrt{3}}{l} \vec{e}_{14} \cdot \vec{\rho}_1 - \frac{\vec{f}_2 \cdot \vec{\rho}_2}{l} + \frac{\vec{f}_3 \cdot \vec{\rho}_3}{l} \end{cases}$$

Variations des angles : C-N-H. Ici on a :



$$S_{tI} = - \frac{\vec{e}_{III I} + 2 \vec{e}_{III II}}{l \sqrt{3}}$$

$$S_{tII} = - \frac{\vec{e}_{III II} + 2 \vec{e}_{III I}}{L \sqrt{3}}$$

$$S_{tIII} = \vec{e}_{III I} \cdot \frac{2l+L}{lL\sqrt{3}} + \vec{e}_{III II} \cdot \frac{2L+l}{lL\sqrt{3}}$$

$$\begin{aligned} \text{d'où } \gamma_5 &= - \frac{\vec{e}_{21} + 2 \vec{e}_{25}}{l \sqrt{3}} \cdot \vec{\rho}_1 - \frac{\vec{e}_{25} + 2 \vec{e}_{21}}{L \sqrt{3}} \cdot \vec{\rho}_5 + \left(\vec{e}_{21} \cdot \frac{2l+L}{lL\sqrt{3}} + \vec{e}_{25} \cdot \frac{2L+l}{lL\sqrt{3}} \right) \vec{\rho}_2 \\ &= \frac{\vec{f}_2}{l} \cdot \vec{\rho}_1 + \frac{\vec{e}_{25} + \vec{e}_{21}}{L \sqrt{3}} \cdot \vec{\rho}_5 + \left(\vec{e}_{21} \cdot \frac{2l+L}{lL\sqrt{3}} + \vec{e}_{25} \cdot \frac{2L+l}{lL\sqrt{3}} \right) \vec{\rho}_2 \end{aligned}$$

On trouve de même pour γ_6 :

$$\gamma_6 = - \frac{\vec{f}_2}{l} \cdot \vec{\rho}_1 + \frac{\vec{e}_{25} - \vec{e}_{21}}{L \sqrt{3}} \cdot \vec{\rho}_5 + \left(\vec{e}_{21} \cdot \frac{2l+L}{lL\sqrt{3}} + \vec{e}_{25} \cdot \frac{2L+l}{lL\sqrt{3}} \right) \vec{\rho}_2$$

Ce qui donnera pour t_2 et S_2 :

$$t_2 = \gamma_5 + \gamma_6 = \frac{\sqrt{3}}{L} \vec{e}_{21} \cdot \vec{\rho}_2 + \frac{\vec{e}_{25} - \vec{e}_{21}}{L \sqrt{3}} \cdot \vec{\rho}_5 + \frac{\vec{e}_{25} - \vec{e}_{21}}{L \sqrt{3}} \cdot \vec{\rho}_6$$

et pour les autres t et S :

$$\begin{cases} s_2 = \gamma_5 - \gamma_6 = \frac{2\vec{f}_2}{l} \cdot \vec{\rho}_1 - \frac{2L+l}{lL} \vec{f}_2 \cdot \vec{\rho}_2 + \frac{\vec{e}_{25} - \vec{e}_{21}}{L \sqrt{3}} \cdot \vec{\rho}_5 - \frac{\vec{e}_{25} - \vec{e}_{21}}{L \sqrt{3}} \cdot \vec{\rho}_6 \\ t_3 = \gamma_7 + \gamma_8 = \frac{\sqrt{3}}{L} \vec{e}_{21} \cdot \vec{\rho}_3 + \frac{\vec{e}_{33} - \vec{e}_{31}}{L \sqrt{3}} \cdot \vec{\rho}_7 + \frac{\vec{e}_{37} - \vec{e}_{31}}{L \sqrt{3}} \cdot \vec{\rho}_8 \\ s_3 = \gamma_7 - \gamma_8 = \frac{2\vec{f}_3}{l} \cdot \vec{\rho}_1 - \frac{2L+l}{lL} \vec{f}_3 \cdot \vec{\rho}_3 + \frac{\vec{e}_{33} - \vec{e}_{31}}{L \sqrt{3}} \cdot \vec{\rho}_7 - \frac{\vec{e}_{37} - \vec{e}_{31}}{L \sqrt{3}} \cdot \vec{\rho}_8 \\ t_4 = \gamma_9 + \gamma_{10} = \frac{\sqrt{3}}{L} \vec{e}_{41} \cdot \vec{\rho}_4 + \frac{\vec{e}_{410} - \vec{e}_{41}}{L \sqrt{3}} \cdot \vec{\rho}_9 + \frac{\vec{e}_{49} - \vec{e}_{41}}{L \sqrt{3}} \cdot \vec{\rho}_{10} \\ s_4 = \gamma_9 - \gamma_{10} = \frac{2\vec{f}_4}{l} \cdot \vec{\rho}_1 - \frac{2L+l}{lL} \vec{f}_4 \cdot \vec{\rho}_4 + \frac{\vec{e}_{410} - \vec{e}_{41}}{L \sqrt{3}} \cdot \vec{\rho}_9 - \frac{\vec{e}_{49} - \vec{e}_{41}}{L \sqrt{3}} \cdot \vec{\rho}_{10} \end{cases}$$

c) Calcul final des termes $G_{tt'}$

Il ne vous reste plus qu'à former les termes $G_{tt'}$ homologues des termes $F_{tt'}$ existants dans la matrice $\mathbf{F}$. Rappelons que n'interviendront que les produits relatifs aux atomes communs, C'est d'ailleurs pour

cela que nous avons fait figurer les élongations $\rho_1, \dots, \rho_{10}$ qui n'interviennent qu'à ce titre purement indicatif.

D'autre part, les produits sont des produits scalaires. Donc le produit de 2 vecteurs unitaires $\vec{e}_{m,n} \cdot \vec{e}_{p,q} = 1 \cdot 1 \cdot \cos \theta$, θ étant l'angle de m,n avec p,q .

Enfin, les inverses des masses des atomes sont μ_1 pour l'atome (1), μ_2 pour les atomes (2), (3) et (4), μ_3 pour les atomes (3) (6) (7) (10)

Compte tenu de tout cela, on arrive aux résultats suivants :

$$\begin{aligned} G_1 &= \mu_1 + \mu_2 & G_\alpha &= \frac{1}{l^2} (3\mu_1 + 2\mu_2) & G_q &= 3\mu_2 + 2\mu_3 \\ G'_1 &= -\frac{\mu_1}{2} & G'_\alpha &= -\frac{1}{2l^2} (3\mu_1 + 2\mu_2) & G_{qs} &= \frac{\sqrt{3}}{1l} \frac{l+2l}{1l} \mu_2 \\ G_{1\alpha} &= \frac{\mu_1 \sqrt{3}}{l} & G'_{\alpha q} &= \frac{\mu_2 \sqrt{3}}{l} & G_s &= \frac{4\mu_1}{l^2} + \frac{(l+2l)^2}{l^2 l^2} \mu_2 + \frac{2\mu_3}{l^2} \\ G'_{1\alpha} &= -\mu_1 \frac{\sqrt{3}}{2l} & G_p &= \mu_2 + 2\mu_3 & G'_s &= -\frac{2\mu_1}{l^2} \\ G_{1p} &= -\mu_2 & G_{pt} &= \frac{\sqrt{3}}{l} \mu_2 \\ G_{1t} &= -\mu_2 \frac{\sqrt{3}}{l} & G_t &= \frac{3\mu_2}{l^2} + \frac{2\mu_3}{l^2} \end{aligned}$$

Tous les autres termes prévus sont nuls :

$$\left[G'_{1p}, G'_{1t}, G'_{1q}, G'_{1s}, G'_{\alpha p}, G'_{\alpha t}, G'_{\alpha l}, G'_{\alpha s}, G'_p, G'_{pt}, G'_{pq}, G'_{ps}, G'_t, G'_{tq}, G'_{ts}, G'_q, G'_{qs} \right]$$

B-INTRODUCTION des COORDONNEES SYMETRIQUES.

Nous avons ici intérêt à opérer par mode de vibration. Dans chaque cas, le processus sera le même :

- définition des coordonnées symétriques à partir des ensembles qui interviennent dans la vibration.
- formation des matrices $F_{(R)}$ et $G_{(R)}$ relative au mode de vibration, à partir des termes des matrices relatives aux coordonnées internes.
- écriture de l'équation séculaire..

1/ Vibrations A'_1 .

- Le tableau (p.76) nous indique qu'il doit y avoir 4 coordonnées symétriques S_l S_α S_p S_t relatives aux quatre ensembles de coordonnées internes équivalentes, les l , les α , les p et les t . Les caractères sont tous égaux à $+1$. Donc

$$S_l^{A'_1} = \frac{1}{\sqrt{3}} (l_2 + l_3 + l_4) \quad S_\alpha^{A'_1} = \frac{1}{\sqrt{3}} (\alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4) \quad S_p^{A'_1} = \frac{1}{\sqrt{3}} (p_2 + p_3 + p_4) \quad S_t^{A'_1} = \frac{1}{\sqrt{3}} (t_2 + t_3 + t_4)$$

- Les termes de la nouvelle matrice $\tilde{F}$ s'obtiennent immédiatement. Ils sont tous identiques et de la forme $F + 2F'$.

	S_l	S_α	S_p	S_t
	$F_l + 2F'_l$	$F_{l\alpha} + 2F'_{l\alpha}$	$F_{lp} + 2F'_{lp}$	$F_{lt} + 2F'_{lt}$
	...	$F_\alpha + 2F'_\alpha$	$F_{\alpha p} + 2F'_{\alpha p}$	$F_{\alpha t} + 2F'_{\alpha t}$
			$F_p + 2F'_p$	$F_{pt} + 2F'_{pt}$
				$F_t + 2F'_t$

Nous savons qu'il y a une condition de surabondance .

$$\alpha_2 + \alpha_3 + \alpha_4 = 0$$

Nous pouvons donc rayer la ligne et la colonne relative à S_α et il reste une matrice à trois lignes et trois colonnes .

	S_l	S_p	S_t
	$F_l + 2F'_l$	$F_{lp} + 2F'_{lp}$	$F_{lt} + 2F'_{lt}$
		$F_p + 2F'_p$	$F_{pt} + 2F'_{pt}$
			$F_t + 2F'_t$

La matrice $\bar{G}$ sera identique .

et on a :

S_l	S_p	S_t	$G_l + 2G'_l = \mu$
$G_l + 2G'_l$	$G_{lp} + 2G'_{lp}$	$G_{lt} + 2G'_{lt}$	$G_{lp} + 2G'_{lp} = -\mu_2$
	$G_p + 2G'_p$	$G_{pt} + 2G'_{pt}$	$G_{lt} + 2G'_{lt} = -\mu_2 \frac{\sqrt{3}}{L}$
		$G_t + 2G'_t$	$G_p + 2G'_p = \mu_2 + 2\mu_3$
			$G_{pt} + 2G'_{pt} = \mu_2 \frac{\sqrt{3}}{L}$
			$G_t + 2G'_t = \frac{3\mu_2 + 2\mu_3}{L^2}$

Elle s'écrit :

$$\bar{G} = \begin{vmatrix} \mu_2 & -\mu_2 & -\mu_2 \frac{\sqrt{3}}{L} \\ \mu_2 & \mu_2 + 2\mu_3 & \mu_2 \frac{\sqrt{3}}{L} \\ -\mu_2 \sqrt{3} & \mu_2 \frac{\sqrt{3}}{L} & \frac{3\mu_2 + 2\mu_3}{L^2} \end{vmatrix}$$

- Parmi les formes diverses de l'équation séculaire, lorsqu'on voudra développer, il paraît souhaitable de choisir ;

$$\left| \bar{F} \cdot \bar{G} - \omega^2 U \right| = 0 \quad \text{ou} \quad \begin{vmatrix} \omega U & \bar{F} \\ \bar{G} & \omega U \end{vmatrix} = 0$$

cette dernière permettant le développement direct, étant donné que l'équation finale ne sera que du 3ème degré.

2/ Vibrations $\dot{A}_2$.

- Le tableau nous indique qu'il y a 2 vibrations, donc 2 coordonnées symétriques S_s et S_q relatives aux ensembles des s et des q .

Ce sont $S_s^{A_2} = \frac{1}{\sqrt{3}} (s_2 + s_3 + s_4)$ et $S_q^{A_2} = \frac{1}{\sqrt{3}} (q_2 + q_3 + q_4)$

- Le tableau partiel de $\bar{F}$ nous donne :

	q_2	q_3	q_4		s_2	s_3	s_4	
q_2	F_q	F'_q	F''_q		F_{qs}	F'_{qs}	F''_{qs}	
					s_2	F_s	F'_s	F''_s

$$\text{d'où : } \mathcal{F}_{A_2} = \begin{bmatrix} F_q + 2F'_q & F_{qs} + 2F'_{qs} \\ F_{qs} + 2F'_{qs} & F_s + 2F'_s \end{bmatrix}$$

et la matrice :

$$\mathcal{G}_{A_2} = \begin{bmatrix} G_q + 2G'_q & G_{qs} + 2G'_{qs} \\ G_{qs} + 2G'_{qs} & G_s + 2G'_s \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 3\mu_2 + 2\mu_3 & \sqrt{3} \frac{2L+1}{L} \mu_2 \\ \sqrt{3} \frac{2L+1}{L} \mu_2 & \frac{(2L+1)^2}{L^2} \mu_2 + 2\frac{\mu_3}{L^2} \end{bmatrix}$$

- L'équation séculaire sera :

$$[\mathcal{F} \cdot \mathcal{G} - \omega^2 U] = 0$$

3/ Vibrations E''

Nous devons avoir ici 6 coordonnées symétriques relatives aux ensembles l, α, t, p, s, q , soient $S_l^{E'}, S_\alpha^{E'}, S_t^{E'}, S_p^{E'}, S_s^{E'}, S_q^{E'}$.

Les 4 premières s'obtiennent sans difficultés ; l, α, t et p ont la même symétrie propre et on les utilise directement. On trouve :

$$S_l^{E'} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2l_2 - l_3 - l_4), S_\alpha^{E'} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\alpha_2 - \alpha_3 - \alpha_4), S_t^{E'} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2t_2 - t_3 - t_4), S_p^{E'} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2p_2 - p_3 - p_4)$$

Pour les s et les q , il faut utiliser, comme éléments générateurs, des combinaisons linéaires des S et des q possédant la même symétrie propre que les autres coordonnées, en l'espèce, la symétrie C_{2v} ...

Il faut trouver des combinaisons linéaires de s_2, s_3, s_4 qui aient la même symétrie propre que les l , les α , les t et les p .

Soit $y_2 = A s_2 + B s_3 + C s_4$, cette combinaison linéaire qui aura la même symétrie que l_2 par exemple. Prenons l'opération C'_2 . Elle doit redonner la même valeur à cette combinaison. Donc :

$$A s_2 + B s_3 + C s_4 \equiv -A s_2 - B s_3 - C s_4$$

Donc $A = 0$ et $B = -C$

y est donc de la forme : $y_2 = (\pm 1) (S_3 - S_4)$
on trouverait de la même façon :

$$y_3 = (\pm 1) (S_4 - S_2)$$

$$y_4 = (\pm 1) (S_2 - S_3)$$

et $S_y^{E'} = \prod (2y_2 - y_3 - y_4) = \prod (3S_3 - S_4) = 3 \prod (S_3 - S_4)$

$$\text{donc } 3 \prod = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

et $S_s^{E'} = \frac{1}{\sqrt{2}} (s_3 - s_4)$

On trouverait de même :

$$S_q^{E'} = \frac{1}{\sqrt{2}} (q_3 - q_4)$$

Pour calculer les termes des nouvelles matrices $F_{E'}$ et $G_{E'}$, reprenons le tableau partiel de F relatif à l, α, p, t, q, s .

	l_2	l_3	l_4	α_2	α_3	α_4	p_2	p_3	p_4	t_2	t_3	t_4	q_2	q_3	q_4	s_2	s_3	s_4	
l_2	F_l	F'_l	F'_l	$F_{l\alpha}$	$F'_{l\alpha}$	$F'_{l\alpha}$	F_{lp}	F'_{lp}	F'_{lp}	F_{lt}	F'_{lt}	F'_{lt}	0	F'_{lq}	$-F'_{lq}$	0	F'_{ls}	$-F'_{ls}$	
				α_2	F_α	F_α	F_α	$F_{\alpha p}$	$F_{\alpha p}$	$F_{\alpha p}$	$F_{\alpha t}$	$F_{\alpha t}$	$F_{\alpha t}$	0	$F_{\alpha q}$	$F_{\alpha q}$	0	$F_{\alpha s}$	$F_{\alpha s}$
							p_2	F_p	F_p	F_p	F_{pt}	F_{pt}	F_{pt}	0	F_{pq}	F_{pq}	0	F_{ps}	F_{ps}
										t_2	F_t	F_t	F_t	0	F_{tq}	F_{tq}	0	F_{ts}	F_{ts}
													q_2	F_q	F_q	F_q	F_{qs}	F_{qs}	F_{qs}
																s_2	F_s	F_s	F_s

Les différents termes de la matrice F'_r seront :

Les différents termes de la matrice $F_{E'}$ seront :

pour :

$$\begin{array}{l}
 (S_l)^2 = F_l - F'_l \\
 (S_l)(S_\alpha) = F_{l\alpha} - F'_{l\alpha} \quad (S_\alpha)^2 = F_\alpha - F'_\alpha \quad (S_s)^2 = F_s - F'_s \\
 (S_l)(S_p) = F_{lp} - F'_{lp} \quad (S_\alpha)(S_p) = F_{\alpha p} - F'_{\alpha p} \quad (S_p)^2 = F_p - F'_p \\
 (S_l)(S_t) = F_{lt} - F'_{lt} \quad (S_\alpha)(S_t) = F_{\alpha t} - F'_{\alpha t} \quad (S_p)(S_t) = F_{pt} - F'_{pt} \quad (S_t)^2 = F_t - F'_t \\
 (S_l)(S_q) = -\sqrt{3} F'_{lq} \quad (S_\alpha)(S_q) = -\sqrt{3} F'_{\alpha q} \quad (S_p)(S_q) = -\sqrt{3} F'_{pq} \quad (S_t)(S_q) = -\sqrt{3} F'_{tq} \quad (S_q)^2 = F_q - F'_q \\
 (S_l)(S_s) = -\sqrt{3} F'_{ls} \quad (S_\alpha)(S_s) = -\sqrt{3} F'_{\alpha s} \quad (S_p)(S_s) = -\sqrt{3} F'_{ps} \quad (S_t)(S_s) = -\sqrt{3} F'_{ts} \quad (S_q)(S_s) = F_{qs} - F'_{qs}
 \end{array}$$

Les termes de la matrice $G_{(E)'} se calculeront de la même façon en utilisant les valeurs des différents termes $G_{t t'}$$

On trouve :

pour

$$(\dot{S}_l)^2 = \frac{\mu_1 + \mu_2}{2}$$

$$\begin{array}{l}
 (\dot{S}_l \dot{S}_\alpha) = \frac{3\sqrt{3}\mu_1}{2l} \quad \left| \quad (\dot{S}_\alpha)^2 = \frac{3(3\mu_1 + 2\mu_2)}{2l^2} \right. \\
 (\dot{S}_l \dot{S}_p) = -\mu_2 \quad \left| \quad (\dot{S}_\alpha \dot{S}_p) = 0 \quad \left| \quad (\dot{S}_p)^2 = \mu_2 + 2\mu_3 \right. \right. \\
 (\dot{S}_l \dot{S}_t) = \frac{-\sqrt{3}}{L} \mu_2 \quad \left| \quad (\dot{S}_\alpha \dot{S}_t) = 0 \quad \left| \quad (\dot{S}_p \dot{S}_t) = \frac{\sqrt{3}}{L} \mu_2 \quad \left| \quad (\dot{S}_t)^2 = \frac{(3\mu_2 + 2\mu_3)}{L^2} \right. \right. \right. \\
 (\dot{S}_l \dot{S}_q) = 0 \quad \left| \quad (\dot{S}_\alpha \dot{S}_q) = -\frac{3\mu_2}{l} \quad \left| \quad (\dot{S}_p \dot{S}_q) = 0 \quad \left| \quad (\dot{S}_t \dot{S}_q) = 0 \quad \left| \quad (\dot{S}_q)^2 = 3\mu_2 + 2\mu_3 \right. \right. \right. \\
 (\dot{S}_l \dot{S}_s) = 0 \quad \left| \quad (\dot{S}_\alpha \dot{S}_s) = 0 \quad \left| \quad (\dot{S}_p \dot{S}_s) = 0 \quad \left| \quad (\dot{S}_t \dot{S}_s) = 0 \quad \left| \quad (\dot{S}_s \dot{S}_q) = \frac{\sqrt{3}(2L+l)}{L} \mu_2 \right. \right. \right.
 \end{array}$$

L'équation séculaire sera obtenue à partir des 2 matrices :

$$F_{(E)'} = \begin{bmatrix}
 F_l - F'_l & F_{l\alpha} - F'_{l\alpha} & F_{lp} - F'_{lp} & F_{lt} - F'_{lt} & -\sqrt{3}F'_{lq} & -\sqrt{3}F'_{ls} \\
 & F_\alpha - F'_\alpha & F_{\alpha p} - F'_{\alpha p} & F_{\alpha t} - F'_{\alpha t} & -\sqrt{3}F'_{\alpha q} & -\sqrt{3}F'_{\alpha s} \\
 & & F_p - F'_p & F_{pt} - F'_{pt} & -\sqrt{3}F'_{pq} & -\sqrt{3}F'_{ps} \\
 & & & F_t - F'_t & -\sqrt{3}F'_{tq} & -\sqrt{3}F'_{ts} \\
 & & & & F_q - F'_q & F_{qs} - F'_{qs} \\
 & & & & & F_s - F'_s
 \end{bmatrix}$$

et

$$G_{E'} = \begin{pmatrix} \frac{\mu_1 + \mu_2}{2} & \frac{3\sqrt{3}}{2l} \mu_1 & -\mu_2 & -\frac{\sqrt{3}}{L} \mu_2 & 0 & 0 \\ \frac{3(3\mu_1 + 2\mu_2)}{2l^2} & 0 & 0 & 0 & -\frac{3}{2} \mu_2 & 0 \\ \mu_2 + 2\mu_3 & \frac{\sqrt{3}}{L} \mu_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{1(3\mu_2 + 2\mu_3)}{l^2} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 3\mu_2 + 2\mu_3 & \sqrt{3} \frac{2L+1}{l} \mu_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{6}{l^2} \mu_1 + \frac{(2L+1)^2}{l^2 l^2} \mu_2 + \frac{2}{l^2} \mu_3 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Etant donné le nombre important de zéros dans $G_{(E')}$,

la forme $\left| F G^{-1} \omega^2 \right| = 0$

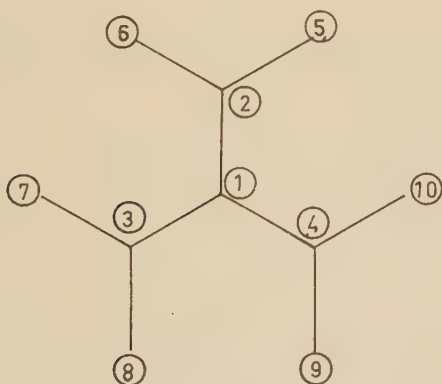
paraît préférable à priori.

DEUXIEME PARTIE

VIBRATIONS HORS du PLAN

A-INTRODUCTION des COORDONNEES INTERNES.

1/ Choix des coordonnées internes.



Les seules coordonnées intervenant dans les déformations hors du plan sont les élongations perpendiculaires au plan de la figure, soient $Z_1, Z_2, \dots, Z_{10}$

Nous pouvons ainsi caractériser les déformations par les angles suivants :

- d'une part les déformations du plan 1234, définies par les angles

$$\begin{cases} \theta_2 & \text{angle de 12 avec le plan 314} \\ \theta_3 & \text{angle de 13 avec le plan 214} \\ \theta_4 & \text{angle de 14 avec le plan 213} \end{cases}$$

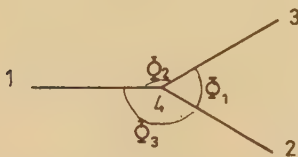
- d'autre part les variations de l'angle des liaisons N-H avec le plan N_2 N_3 N_4 C_1 , en l'espèce par les angles de torsion :

ψ_5	angle du plan 521 avec le plan 214
ψ_7	angle du plan 731 avec le plan 312
ψ_9	angle du plan 941 avec le plan 413
ψ_6	angle du plan 621 avec le plan 213
ψ_8	angle du plan 831 avec le plan 314
ψ_{10}	angle du plan 1041 avec le plan 412

2/ Expression des coordonnées internes en fonction des coordonnées cartésiennes.

Les transformations des coordonnées internes ainsi définies, qui nous serviront à caractériser les ensembles et dénombrer les vibrations au cours des opérations de symétrie, sont plus faciles à mettre en évidence à partir des transformations des elongations au cours de ces opérations. Aussi allons-nous tout d'abord exprimer ces coordonnées internes en fonction des coordonnées cartésiennes.

a) Coordonnées Θ .



En reprenant les formules de la page 54 et en notant que :

$$r_{41} = r_{42} = r_{43} = l$$

$$Q_1 = Q_2 = Q_3 = 120^\circ$$

on trouve : $S_{t1} = 1/l$, $S_{t2} = 1/l$

$$S_{t3} = 1/l \quad , \quad S_{t4} = -3/l$$

$$\text{D'où : } \Theta_2 = -\frac{3Z_1}{l} + \frac{Z_2 + Z_3 + Z_4}{l}$$

$$\Theta_3 = -\frac{3Z_1}{l} + \frac{Z_2 + Z_3 + Z_4}{l}$$

$$\Theta_4 = -\frac{3Z_1}{l} + \frac{Z_2 + Z_3 + Z_4}{l}$$

d'où il résulte que $\Theta_2 = \Theta_3 = \Theta_4$. C'est une condition de surabondance.

b) Coordonnées Ψ

Posons, dans les formules relatives à l'angle de torsion de deux plans (p. 54) (7).

$$\vec{k} = \frac{\vec{e}_{12} \wedge \vec{e}_{23}}{\sin Q_2}$$

$$\vec{k}' = \frac{\vec{e}_{43} \wedge \vec{e}_{32}}{\sin Q_3}$$

Nous avons ici :

$$r_{12} = L \quad , \quad r_{23} = r_{34} = l \quad , \quad \sin Q_2 = \sin Q_3 = \frac{\sqrt{3}}{2} \quad , \quad \cos Q_2 = \cos Q_3 = -\frac{1}{\sqrt{3}}$$

On a alors : $\vec{k}' = -\vec{k}$.

D'autre part : $\tau_{14} = \tau_{41} = 0$ donc : $\cos \tau_1 = 1$, $\sin \tau = 0$

On trouve finalement :

$$\vec{S}_1 = -\vec{k} \cdot \frac{2}{L\sqrt{3}} = \vec{A}, \quad \vec{S}_2 = \vec{k} \cdot 2 \frac{L+1}{L\sqrt{3}} = \vec{B}, \quad \vec{S}_3 = -\vec{k} \frac{L}{L\sqrt{3}} = \vec{C}, \quad \vec{S}_{14} = \vec{k} \frac{2}{L\sqrt{3}} = \vec{D}$$

et les coordonnées internes cherchées :

$$\psi_5 = CZ_1 + BZ_2 + DZ_4 + AZ_5$$

$$\psi_6 = CZ_1 + BZ_2 + DZ_3 + AZ_6$$

$$\psi_7 = CZ_1 + BZ_2 + DZ_3 + AZ_7$$

$$\psi_8 = CZ_1 + BZ_3 + DZ_4 + AZ_8$$

$$\psi_9 = CZ_1 + BZ_3 + DZ_4 + AZ_9$$

$$\psi_{10} = CZ_1 + BZ_2 + DZ_4 + AZ_{10}$$

3/ Influence des opérations de symétrie sur les coordonnées internes.

Rappelons que les opérations de symétrie sont au nombre de 12, soient :

$$E \quad C_3' \quad C_3'' \quad C_2' \quad C_2'' \quad C_2''' \quad \sigma_h \quad S_3' \quad S_3'' \quad \sigma_v' \quad \sigma_v'' \quad \sigma_v'''.$$

Nous allons grouper sur un même tableau :

- d'abord les permutations des élongations Z au cours des opérations de symétrie, permutations qui s'obtiennent de façon immédiate.

- les permutations des coordonnées ψ à partir des valeurs des ψ en fonction des Z .

- comme dans le cas des vibrations planes, la symétrie du système impose de faire intervenir les combinaisons linéaires suivantes des coordonnées de torsion.

$$\tau_2 = \psi_5 + \psi_6$$

$$\sigma_2 = \psi_5 - \psi_6$$

$$\tau_3 = \psi_7 + \psi_8$$

et

$$\sigma_3 = \psi_7 - \psi_8$$

$$\tau_4 = \psi_9 + \psi_{10}$$

$$\sigma_4 = \psi_9 - \psi_{10}$$

Nous indiquerons donc sur le tableau les permutations des τ et des σ .

- les permutations des θ .

Tableau des permutations des coordonnées internes

	E	C ₃ '	C ₃ ''	C ₂ '	C ₂ ''	C ₂ '''	σ _h	S ₃ '	S ₃ ''	σ _v '	σ _v ''	σ _v '''
Z ₁	Z ₁	Z ₁	Z ₁	-Z ₁	-Z ₁	-Z ₁	-Z ₁	-Z ₁	-Z ₁	Z ₁	Z ₁	Z ₁
Z ₂	Z ₂	Z ₃	Z ₄	-Z ₂	-Z ₄	-Z ₃	-Z ₂	-Z ₃	-Z ₄	Z ₂	Z ₄	Z ₃
Z ₃	Z ₃	Z ₄	Z ₂	-Z ₄	-Z ₃	-Z ₂	-Z ₃	-Z ₄	-Z ₂	Z ₄	Z ₃	Z ₂
Z ₄	Z ₄	Z ₂	Z ₃	-Z ₃	-Z ₂	-Z ₄	-Z ₄	-Z ₂	-Z ₃	Z ₃	Z ₂	Z ₄
Z ₅	Z ₅	Z ₇	Z ₉	-Z ₆	-Z ₁₀	-Z ₈	-Z ₅	-Z ₇	-Z ₉	Z ₆	Z ₁₀	Z ₈
Z ₆	Z ₆	Z ₈	Z ₁₀	-Z ₅	-Z ₉	-Z ₇	-Z ₆	-Z ₈	-Z ₁₀	Z ₅	Z ₉	Z ₇
Z ₇	Z ₇	Z ₉	Z ₅	-Z ₁₀	-Z ₈	-Z ₆	-Z ₇	-Z ₉	-Z ₅	Z ₁₀	Z ₈	Z ₆
Z ₈	Z ₈	Z ₁₀	Z ₆	-Z ₉	-Z ₇	-Z ₅	-Z ₈	-Z ₁₀	-Z ₆	Z ₉	Z ₇	Z ₅
Z ₉	Z ₉	Z ₅	Z ₇	-Z ₈	-Z ₆	-Z ₁₀	-Z ₉	-Z ₅	-Z ₇	Z ₈	Z ₆	Z ₁₀
Z ₁₀	Z ₁₀	Z ₆	Z ₈	-Z ₇	-Z ₅	-Z ₉	-Z ₁₀	-Z ₆	-Z ₈	Z ₇	Z ₅	Z ₉
ψ ₅	ψ ₅	ψ ₇	ψ ₉	-ψ ₆	-ψ ₁₀	-ψ ₈	-ψ ₅	-ψ ₇	-ψ ₉	ψ ₆	ψ ₁₀	ψ ₈
ψ ₆	ψ ₆	ψ ₈	ψ ₁₀	-ψ ₅	-ψ ₉	-ψ ₇	-ψ ₆	-ψ ₈	-ψ ₁₀	ψ ₅	ψ ₉	ψ ₇
ψ ₇	ψ ₇	ψ ₉	ψ ₅	-ψ ₁₀	-ψ ₈	-ψ ₆	-ψ ₇	-ψ ₉	-ψ ₅	ψ ₁₀	ψ ₈	ψ ₆
ψ ₈	ψ ₈	ψ ₁₀	ψ ₆	-ψ ₉	-ψ ₇	-ψ ₅	-ψ ₈	-ψ ₁₀	-ψ ₆	ψ ₉	ψ ₇	ψ ₅
ψ ₉	ψ ₉	ψ ₅	ψ ₇	-ψ ₈	-ψ ₆	-ψ ₁₀	-ψ ₉	-ψ ₅	-ψ ₇	ψ ₈	ψ ₆	ψ ₁₀
ψ ₁₀	ψ ₁₀	ψ ₆	ψ ₈	-ψ ₇	-ψ ₅	-ψ ₉	-ψ ₁₀	-ψ ₆	-ψ ₈	ψ ₇	ψ ₅	ψ ₉
τ ₂	τ ₂	τ ₃	τ ₄	-τ ₂	-τ ₄	-τ ₃	-τ ₂	-τ ₃	-τ ₄	τ ₂	τ ₄	τ ₃
τ ₃	τ ₃	τ ₄	τ ₂	-τ ₄	-τ ₃	-τ ₂	-τ ₃	-τ ₄	-τ ₂	τ ₄	τ ₃	τ ₂
τ ₄	τ ₄	τ ₂	τ ₃	-τ ₃	-τ ₂	-τ ₄	-τ ₄	-τ ₂	-τ ₃	τ ₃	τ ₂	τ ₄
σ ₂	σ ₂	σ ₃	σ ₄	σ ₂	σ ₄	σ ₃	-σ ₂	-σ ₃	-σ ₄	-σ ₂	-σ ₄	-σ ₃
σ ₃	σ ₃	σ ₄	σ ₂	σ ₄	σ ₃	σ ₂	-σ ₃	-σ ₄	-σ ₂	-σ ₄	-σ ₃	-σ ₂
σ ₄	σ ₄	σ ₂	σ ₃	σ ₃	σ ₂	σ ₄	-σ ₄	-σ ₂	-σ ₃	-σ ₃	-σ ₂	-σ ₄
θ ₂	θ ₂	θ ₃	θ ₄	-θ ₂	-θ ₄	-θ ₃	-θ ₂	-θ ₃	-θ ₄	θ ₂	θ ₄	θ ₃
θ ₃	θ ₃	θ ₄	θ ₂	-θ ₄	-θ ₃	-θ ₂	-θ ₃	-θ ₄	-θ ₂	θ ₄	θ ₃	θ ₂
θ ₄	θ ₄	θ ₂	θ ₃	-θ ₃	-θ ₂	-θ ₄	-θ ₄	-θ ₂	-θ ₃	θ ₃	θ ₂	θ ₄

4/ Dénombrement des vibrations.

Nous pouvons maintenant opérer la réduction de la représentation Γ et dresser le tableau des caractères:

	E	C_3'	C_3''	C_2'	C_2''	C_2'''	σ_h	S_3'	S_3''	σ_v'	σ_v''	σ_v'''
τ	3	0	0	-1	-1	-1	-3	0	0	1	1	1
σ	3	0	0	1	1	1	-3	0	0	-1	-1	-1
θ	3	0	0	-1	-1	-1	-3	0	0	1	1	1

et les affectations des vibrations aux différents modes:

$$a_{\tau}^{A_1''} = \frac{1}{12} (3-3-3+3) = 0$$

$$a_{\sigma}^{A_1''} = 1$$

$$a_{\theta}^{A_1''} = 0$$

$$a_{\tau}^{A_2''} = 1$$

$$a_{\sigma}^{A_2''} = 0$$

$$a_{\theta}^{A_2''} = 1$$

$$a_{\tau}^{E''} = 1$$

$$a_{\sigma}^{E''} = 1$$

$$a_{\theta}^{E''} = 1$$

d'où le tableau :

	ensemble θ	ensemble τ	ensemble σ	nombre total de vibrations
A_1''	0	0	1	1
A_2''	1	1	0	2
E''	1	1	1	$3-1=2$

5/ Construction de la matrice.

On peut ici construire directement la matrice G . Formons le tableau reliant les coordonnées internes aux élongations, donc aux inverses des masses.

	μ_1	μ_2			μ_3					
	Z_1	Z_2	Z_3	Z_4	Z_5	Z_6	Z_7	Z_8	Z_9	Z_{10}
θ_2	$-3/l$	$1/l$	$1/l$	$1/l$						
θ_3	$-3/l$	$1/l$	$1/l$	$1/l$						
θ_4	$-3/l$	$1/l$	$1/l$	$1/l$						
τ_2	$2C$	$2B$	D	D	A	A				
τ_3	$2C$	D	$2B$	D			A	A		
τ_4	$2C$	D	D	$2B$					A	A
σ_2			$-D$	D	A	$-A$				
σ_3		D		$-D$			A	$-A$		
σ_4		$-D$	D						A	$-A$

On voit tout de suite que :

$$G_{\tau_2 \tau_2} = G_{\tau_3 \tau_3} = G_{\tau_4 \tau_4} = G_{\tau} = 4C^2 \mu_1 + 2(D^2 + 2B^2) \mu_2 + 2A^2 \mu_3$$

$$G_{\tau_2 \tau_3} = \dots = G'_{\tau} = 4C^2 \mu_1 + D(D + 4B) \mu_2$$

$$G_{\tau_2 \sigma_2} = G_{\tau_3 \sigma_3} = G_{\tau_4 \sigma_4} = G_{\tau \sigma} = 0$$

$$G_{\tau_2 \sigma_3} = G_{\tau_3 \sigma_4} = G_{\tau_4 \sigma_2} = -G_{\tau_3 \sigma_2} = -G_{\tau_2 \sigma_4} = -G_{\tau_4 \sigma_3} = G'_{\tau \sigma} = D(2B - D) \mu_2$$

$$G_{\tau_2 \theta_2} = G_{\tau_3 \theta_3} = \dots = G_{\tau_2 \theta_3} = \dots = G_{\tau \theta} = G'_{\tau \theta} = -\frac{6C \mu_1 + 2(B + D) \mu_2}{l}$$

$$G_{\sigma_2 \sigma_2} = \dots = G_{\sigma} = 2D^2 \mu_2 + 2A^2 \mu_3$$

$$G_{\sigma_2 \sigma_3} = \dots = G'_{\sigma} = -D^2 \mu_2$$

$$G_{\sigma_2 \theta_2} = \dots = G_{\sigma_2 \theta_3} = \dots = G_{\sigma \theta} = G'_{\sigma \theta} = 0$$

$$G_{\theta_2 \theta_2} = \dots = G_{\theta_2 \theta_3} = \dots = G_{\theta} = G'_{\theta} = \frac{9\mu_1}{l^2} + \frac{3\mu_2}{l^2}$$

La matrice G a donc la forme :

	τ_2	τ_3	τ_4	σ_2	σ_3	σ_4	θ_2	θ_3	θ_4
τ_2	G_τ	G'_τ	G'_τ	0	$G'_{\tau\sigma}$	$-G'_{\tau\sigma}$	$G_{\tau\theta}$	$G_{\tau\theta}$	$G_{\tau\theta}$
τ_3		G_τ	G'_τ	$-G'_{\tau\sigma}$	0	$G'_{\tau\sigma}$	$G_{\tau\theta}$	$G_{\tau\theta}$	$G_{\tau\theta}$
τ_4			G_τ	$G'_{\tau\sigma}$	$-G'_{\tau\sigma}$	0	$G_{\tau\theta}$	$G_{\tau\theta}$	$G_{\tau\theta}$
σ_2				G_σ	G'_σ	G'_σ	0	0	0
σ_3					G_σ	G'_σ	0	0	0
σ_4						G_σ	0	0	0
θ_2							G_θ	G_θ	G_θ
θ_3								G_θ	G_θ
θ_4									G_θ

Avec :

$$G_\tau = \frac{8}{3} \left[\frac{8\mu_1}{l^2} + \left(1 + \frac{2(l+L)^2}{L^2} \right) \frac{\mu_2}{l^2} + \frac{\mu_3}{L^2} \right]$$

$$G'_\tau = \frac{4}{3} \left[16 \frac{\mu_1}{l^2} + 1 + \frac{4(l+L)}{L} \frac{\mu_2}{l^2} \right]$$

$$G'_{\tau\sigma} = \frac{4}{3} \frac{(2l+L)}{L} \frac{\mu_2}{l^2}$$

$$G_\sigma = -\frac{8}{3} \left(\frac{\mu_2}{l^2} + \frac{\mu_3}{L^2} \right)$$

$$G'_\sigma = -\frac{4}{3} \frac{\mu_2}{l^2}$$

$$G_\theta = \frac{3}{l^2} (3\mu_1 + \mu_2)$$

$$G_{\tau\theta} = \frac{4}{l^2 \sqrt{3}} (6\mu_1 + \frac{2L+l}{L} \mu_2)$$

6/ Construction de la matrice $\underline{F}$.

Elle est identique à $\underline{G}$.

F_t	F'_t	F'_t	0	$F'_{t\sigma}$	$-F'_{t\sigma}$	$F_{t\theta}$	$F_{t\theta}$	$F_{t\theta}$
	F_t	F'_t	$-F'_{t\sigma}$	0	$F'_{t\sigma}$	$F_{t\theta}$	$F_{t\theta}$	$F_{t\theta}$
		F_t	$-F'_{t\sigma}$	$-F'_{t\sigma}$	0	$F_{t\theta}$	$F_{t\theta}$	$F_{t\theta}$
			F_σ	F'_σ	F'_σ	0	0	0
				F_σ	F'_σ	0	0	0
					F_σ	0	0	0
						F_θ	F_θ	F_θ
							F_θ	F_θ
								F_θ

B-INTRODUCTION des COORDONNEES SYMETRIQUES.

1/ Choix des coordonnées symétriques.

- Vibration A''_1 .

Il y a une seule coordonnée symétrique relative à l'ensemble

σ :

$$S_\sigma^{A''_1} = \frac{1}{\sqrt{3}} (\sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4)$$

- Vibration A''_2 .

Deux coordonnées symétriques ici, relatives aux ensembles

τ et θ :

$$\begin{cases} S_\tau^{A''_2} = \frac{1}{\sqrt{3}} (\tau_2 + \tau_3 + \tau_4) \\ S_\theta^{A''_2} = \frac{1}{\sqrt{3}} (\theta_2 + \theta_3 + \theta_4) \end{cases}$$

- Vibration E".

A priori, 3 coordonnées symétriques, relatives aux ensembles Θ τ , σ .

$$S_{\Theta}^{E''} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\Theta_2 - \Theta_3 - \Theta_4)$$

$$S_{\tau}^{E''} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\tau_2 - \tau_3 - \tau_4)$$

Ces coordonnées symétriques conviennent puisqu'on voit sur le tableau que τ et Θ ont la même symétrie propre. Il n'en est pas de même pour σ . Il faudra utiliser une combinaison linéaire des σ qui ait la même symétrie propre. Cette condition est remplie par l'ensemble des u tel que :

$$u_2 = \sigma_3 - \sigma_4$$

$$u_3 = \sigma_4 - \sigma_2$$

$$u_4 = \sigma_2 - \sigma_3$$

Le calcul des u se conduit de la même façon que celui qui a été fait pour les vibrations E' .

La 3ème coordonnée symétrique sera alors :

$$S_u^{E''} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2u_2 - u_3 - u_4)$$

ou

$$S_{\sigma}^{E''} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_2 - \sigma_4)$$

Remarquons que : $S_{\Theta}^{E''} = 0$, puisque $\Theta_2 = \Theta_3 = \Theta_4$.

L'élimination de la surabondance s'effectue donc automatiquement et il nous reste :

$$\begin{cases} S_{\tau}^{E''} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2\tau_2 - \tau_3 - \tau_4) \\ S_{\sigma}^{E''} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\sigma_2 - \sigma_3) \end{cases}$$

2/ Etablissement des matrices G et F .

Formons le tableau restreint, pour G par exemple.

	τ_2	τ_3	τ_4	σ_2	σ_3	σ_4	θ_2	θ_3	θ_4
τ_2	G_τ	G'_τ	G''_τ	0	$G'_{\tau\sigma}$	$-G'_{\tau\sigma}$	$G_{\tau\theta}$	$G_{\tau\theta}$	$G_{\tau\theta}$
			σ_2	G_σ	G'_σ	G''_σ	0	0	0
					θ_2		G_θ	G_θ	G_θ

Il vient alors les coefficients cherchés :
coefficient de :

$$(\dot{S}_\tau^{A_1})^2 \quad G_\tau + 2G'_\tau$$

$$(\dot{S}_\tau^{A_2})^2 \quad G_\tau + 2G'_\tau$$

$$(\dot{S}_\theta^{A_2})^2 \quad 3G_\theta$$

$$(\dot{S}_\tau^{A_2}, \dot{S}_\theta^{A_2}) \quad 3G_{\theta\tau}$$

$$(\dot{S}_\tau^{E''})^2 \quad G_\tau - G'_\tau$$

$$(\dot{S}_\sigma^{E''})^2 \quad G_\sigma - G'_\sigma$$

$$(\dot{S}_\tau^{E''}, \dot{S}_\sigma^{E''}) \quad -\sqrt{3} G'_{\tau\sigma}$$

On vérifie d'ailleurs ici aussi que les coefficients de :
 $(S_\theta^{E''})^2, (S_\theta^{E''} S^{E''}), (S_\theta^{E''} S_\theta^{E''})$ sont nuls.

Les coefficients des S (matrice $\mathcal{F}$) ont même structure.

3/ Equations séculaires.

Elles seront précisées par les matrices $\mathcal{G}$ et $\mathcal{F}$ relatives à chaque mode.

$$\text{- Mode } A''_1 : \quad \mathcal{G} = G_\sigma + 2G'_\sigma \quad \mathcal{F} = F_\sigma + 2F'_\sigma$$

$$\text{- Mode } A''_2 : \quad \mathcal{G} = \begin{bmatrix} G_\tau + 2G'_\tau & 3G_{\tau\theta} \\ 3G_{\tau\theta} & 3G_\theta \end{bmatrix} \quad \mathcal{F} = \begin{bmatrix} F_\tau + 2F'_\tau & 3F_{\theta\tau} \\ 3F_{\theta\tau} & 3F_\theta \end{bmatrix}$$

- Mode E".

$$\tilde{G} = \begin{bmatrix} G_{\tau} - G'_{\tau} & -\sqrt{3}G'_{\tau\sigma} \\ -\sqrt{3}G'_{\tau\sigma} & G_{\sigma} - G'_{\sigma} \end{bmatrix} \quad \tilde{F} = \begin{bmatrix} F_{\tau} - F'_{\tau} & -\sqrt{3}F'_{\tau\sigma} \\ -\sqrt{3}F'_{\tau\sigma} & F_{\sigma} - F'_{\sigma} \end{bmatrix}$$

Avec :

$$G_{\sigma} + 2G'_{\sigma} = \frac{8\mu_3}{l^2}$$

$$G_{\tau} + 2G'_{\tau} = \frac{8}{3} \left[\frac{2L\mu_1}{l^2} + 2 \frac{(2L+l)^2}{l^2 L^2} \mu_2 + \frac{\mu_3}{l^2} \right]$$

$$G_{\sigma} - G'_{\sigma} = \frac{4}{3} \left(3 \frac{\mu_2}{l^2} + 2 \frac{\mu_3}{l^2} \right)$$

$$3G_{\tau\sigma} = \frac{12}{\sqrt{3}l^2} \left(6\mu_1 + \frac{2L+l}{L} \mu_2 \right)$$

$$3G_{\theta} = \frac{9}{l^2} (\mu_1 + 3\mu_2)$$

$$-\sqrt{3}G'_{\tau\sigma} = -\frac{4}{\sqrt{3}} \left(\frac{2l+L}{L} \right) \frac{\mu_2}{l^2}$$

$$G_{\tau} - G'_{\tau} = \frac{4}{3} \left[\frac{(2l+L)^2}{l^2 L^2} \mu_2 + \frac{2\mu_3}{l^2} \right]$$

TROISIÈME PARTIE.

C-FORMES SIMPLES de l'ENERGIE POTENTIELLE.

1/ Transformations de la matrice $\tilde{F}$.

Proposons nous maintenant de voir comment se transforment les résultats que nous avons obtenus dans le cas le plus général lorsque nous nous plaçons dans le cas de l'hypothèse de la forme la plus simple de l'énergie potentielle. Nous devons retrouver les résultats obtenus par la méthode des configurations qui, rappelons-le, ne traitait que le cas simple de l'énergie potentielle.

La forme la plus simple de V était :

$$2V = k_1 \sum l^2 + k_2 \sum L^2 + k_3 \sum \alpha^2 + k_4 \sum \beta^2 + k_5 \sum \gamma^2$$

pour les vibrations planes, ou, en explicitant et en remarquant que β est l'angle H - N - H :

$$2V = k_1 (l_2^2 + l_3^2 + l_4^2) + k_2 (L_2^2 + L_3^2 + L_4^2) + k_3 (\alpha_2^2 + \alpha_3^2 + \alpha_4^2) \\ + k_4 [(\gamma_5 + \gamma_6)^2 + (\gamma_7 + \gamma_8)^2 + (\gamma_9 + \gamma_{10})^2] + k_5 [\gamma_5^2 + \gamma_6^2 + \gamma_7^2 + \gamma_8^2 + \gamma_9^2 + \gamma_{10}^2]$$

On voit immédiatement par identification :

$$F_e = k_1 \quad F_p = F_q = \frac{k_1}{2} \quad F_w = k_3 \quad F_t = k_4 + \frac{k_5}{2} \quad F_s = \frac{k_5}{2}$$

Toutes les autres constantes F sont nulles.

Dans le cas de vibration hors du plan, on a :

$$2V = k' \sum \Theta^2 + k'' \sum \Psi^2$$

Donc :

$$F_\Theta = k' \quad F_\Psi = F_\Psi = \frac{k''}{2}$$

Nous allons ainsi obtenir pour les équations séculaires relatives aux différents modes des expressions plus simples qui doivent être identiques à celles trouvées précédemment par la méthode des configurations.

2/ Vibrations A'_1 .

Nous avons :

$$F = \begin{vmatrix} F_e & 0 & 0 \\ 0 & F_p & 0 \\ 0 & 0 & F_t \end{vmatrix} = \begin{bmatrix} k_1 & & \\ & \frac{k_2}{2} & \\ & & k_4 + \frac{k_5}{2} \end{bmatrix}$$

$$G = \begin{bmatrix} \mu_2 & -\mu_2 & -\mu_2 \frac{\sqrt{3}}{L} \\ -\mu_2 & \mu_2 + 2\mu_3 & \mu_2 \frac{\sqrt{3}}{L} \\ -\mu_2 \frac{\sqrt{3}}{L} & \mu_2 \frac{\sqrt{3}}{L} & \frac{3\mu_2 + 2\mu_3}{L^2} \end{bmatrix}$$

et le déterminant séculaire : (forme $|G - F^{-1} \omega^2| = 0$).

$$\begin{vmatrix} \mu_2 - \frac{\omega^2}{k_1} & -\mu_2 & -\mu_2 \frac{\sqrt{3}}{L} \\ -\mu_2 & \mu_2 + 2\mu_3 - \frac{2\omega^2}{k_2} & \mu_2 \frac{\sqrt{3}}{L} \\ -\mu_2 \frac{\sqrt{3}}{L} & \mu_2 \frac{\sqrt{3}}{L} & \frac{3\mu_2 + 2\mu_3}{L^2} - \frac{2\omega^2}{2k_4 + k_5} \end{vmatrix} = 0$$

qui, développé, redonne effectivement l'équation obtenue précédemment (p.33).

3/ Vibrations A'_2 .

Nous avons ici :

$$\tilde{F} = \begin{bmatrix} F_q & 0 \\ 0 & F_s \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{k_2}{2} & 0 \\ 0 & \frac{k_5}{2} \end{bmatrix} \text{ et } \tilde{G} = \begin{bmatrix} 3\mu_2 + 2\mu_3 & \sqrt{3} \frac{2L+1}{L} \mu_2 \\ \sqrt{3} \frac{2L+1}{L} \mu_2 & \frac{(2L+1)^2}{L^2} \mu_2 + \frac{2\mu_3}{L^2} \end{bmatrix}$$

et le déterminant séculaire :

$$\begin{bmatrix} 3\mu_2 + 2\mu_3 - \frac{2\omega^2}{k_2} & \sqrt{3} \frac{2L+1}{L} \mu_2 \\ \sqrt{3} \frac{2L+1}{L} \mu_2 & \frac{(2L+1)^2}{L^2} \mu_2 + \frac{2\mu_3}{L^2} - \frac{2\omega^2}{k_5} \end{bmatrix} = 0$$

qui redonne l'équation séculaire déjà obtenue (p.35).

4/ Vibrations E'_1 .

Ici :

$$\tilde{F} = \begin{bmatrix} F_l & & & & \\ & F_q & & & \\ & & 0 & & \\ & & & F_p & \\ & & & & F_r \\ 0 & & & & & F_q \\ & & & & & & F_s \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} k_1 & & & & \\ & k_3 & & & \\ & & 0 & & \\ & & & \frac{k_2}{2} & \\ & & & & k_4 + \frac{k_5}{2} \\ & & 0 & & & \frac{k_2}{2} \\ & & & & & & \frac{k_5}{2} \end{bmatrix}$$

En utilisant ici encore la forme $|\tilde{G} - \tilde{F}^{-1} \omega^2| = 0$ qui est la plus intéressante on obtient le déterminant séculaire:

$$\begin{array}{cccccc}
 \frac{\mu_1 + \mu_2}{2} - \frac{\omega^2}{k_1} & \frac{3\sqrt{3}}{2l} \mu_1 & -\mu_2 & -\frac{\sqrt{3}}{L} \mu_2 & 0 & 0 \\
 \frac{3(3\mu_1 + 2\mu_2) - \omega^2}{2l k_3} & 0 & 0 & 0 & -\frac{3\mu_2}{l} & 0 \\
 \mu_2 + 2\mu_3 - \frac{2\omega^2}{k_2} & \frac{\sqrt{3}}{L} \mu_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 \frac{1(3\mu_1 + 2\mu_3) - 2\omega^2}{L} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 3\mu_2 + 2\mu_3 - \frac{2\omega^2}{k_2} & \frac{\sqrt{3}}{L} \mu_2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 \frac{6\mu_1}{l^2} + \frac{(2L+l)^2}{l^2 L^2} \mu_2 + \frac{2\mu_3}{l^2} - \frac{2\omega^2}{k_5} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0
 \end{array}$$

Nous vérifierons la concordance sur les valeurs numériques.

5/ Vibrations A''_1 .

$$G = \frac{8}{3} \frac{\mu_2}{l^2} \quad F = F_\tau = \frac{k''}{2}$$

D'où l'équation séculaire $8\mu_2/3l^2 - \frac{2\omega^2}{k''} = 0$ $\omega^2 = \frac{\mu_2}{3} \frac{k''}{l^2}$
 résultat identique à celui trouvé précédemment.

6/ Vibrations A''_2 .

$$G = \begin{bmatrix} G_\tau + 2G'_\tau & 3G_{\theta\tau} \\ 3G_{\theta\tau} & 3G_\theta \end{bmatrix} \quad F = \begin{bmatrix} F_\tau & 0 \\ 0 & 3F_\theta \end{bmatrix}$$

D'où l'équation séculaire :

$$\begin{vmatrix} G_\tau + 2G'_\tau - \frac{\omega^2}{F_\tau} & 3G_{\theta\tau} \\ 3G_{\theta\tau} & 3G_\theta - \frac{\omega^2}{3F_\theta} \end{vmatrix} = 0$$

qui développée donne :

$$\omega'^2 - \omega^2 \cdot \left[9G_{\theta} F_{\theta} + (G_{\tau}' + 2G_{\tau}') F_{\tau} \right] + 3G_{\theta} (G_{\tau} + 2G_{\tau}') - 9G_{\tau\theta}'^2 = 0$$

En remplaçant G_{θ} , $G_{\tau}' + 2G_{\tau}'$, $G_{\theta\tau}$ par leurs valeurs (page 95) et F_{τ}' et F_{θ} respectivement par $\frac{k''}{2}$ et k'' , on retrouve effectivement l'équation de la page 46.

7/ Vibrations E'.

$$\bar{G} = \begin{bmatrix} G_{\tau} - G_{\tau}' & -\sqrt{3}G_{\tau\sigma}' \\ \sqrt{3}G_{\tau\sigma}' & G_{\sigma} - G_{\sigma}' \end{bmatrix} \quad \bar{F} = \begin{bmatrix} F_{\tau} & 0 \\ 0 & F_{\sigma} \end{bmatrix} \quad \text{avec } F_{\tau} = F_{\sigma} = \frac{k''}{2}$$

et l'équation séculaire :

$$\begin{vmatrix} G_{\tau} - G_{\tau}' - \frac{2\omega^2}{k''} & -\sqrt{3}G_{\tau\sigma}' \\ -\sqrt{3}G_{\tau\sigma}' & G_{\sigma} - G_{\sigma}' - \frac{2\omega^2}{k''} \end{vmatrix} = 0$$

En remplaçant les termes en $G_{\tau} - G_{\tau}'$, $G_{\tau\sigma}'$, $G_{\sigma} - G_{\sigma}'$ par leurs valeurs (page 95) on retrouve effectivement l'équation de la page 50 avec ses racines séparées.

$$\omega_1^2 = \frac{4}{3} \frac{\mu_3}{l^2} k''$$

$$\omega_2^2 = \frac{4}{3} \left[2\mu_2 \left(\frac{1}{l^2} + \frac{1}{l^2} + \frac{1}{l^2} \right) + \frac{\mu_3}{l^2} \right] k''$$

VI

UTILISATION des EQUATIONS SECLAIRES

à la

DETERMINATION des CONSTANTES de FORCES de l'ION GUANIDIUM

A-RESULTATS EXPERIMENTAUX RELATIFS à l'ION GUANIDIUM.

1/ Choix et caractères de la forme adoptée.

La guanidine - $\text{CNH}(\text{NH}_2)_2$ - est une base forte qui donne avec les acides minéraux classiques des composés ioniques que, à l'exemple de l'ammonium, on considère comme les sels d'un ion appelé ion guanidium (ou ion guanidonium) qui aura donc pour formule brute $(\text{C}(\text{NH}_2)_3)^+$. Les sels les plus couramment utilisés ont été jusqu'à présent les halogénures, faciles à isoler, à purifier et que l'on a étudié soit sous forme de solution, soit sous la forme cristallisée.

Cette analogie entre la guanidine et l'ammoniaque, entre l'ion ammonium et l'ion guanidium, se retrouve dans une autre propriété qui leur est commune: leurs sulfates, en présence de sulfates d'éléments trivalents, donnent des composés cristallins hydratés. Ce sont pour l'ammonium les Aluns, de composition $\text{XZ}(\text{SO}_4)_2 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$, Z étant l'élément trivalent (Al, Fé, Cr, Mn, V pour les plus connus) X l'élément monovalent (NH_4 et K surtout), le radical $(\text{SO}_4)^{-}$ pouvant en outre être remplacé par $(\text{SeO}_4)^{-}$. Quant au guanidium on sait depuis longtemps⁽⁹⁾ que si l'on mélange des solutions équimoléculaires de sulfate de guanidium et sulfate d'aluminium on obtient par cristallisation des cristaux hydratés doubles de guanidium et d'aluminium, de composition $(\text{C}(\text{NH}_2)_3)_2 \text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, que nous écrivons brièvement sous la forme (G.A.S.H.). On peut obtenir des cristaux de composition analogue en remplaçant Al par Cr, Fé, V, et $(\text{SO}_4)^{-}$ par $(\text{SeO}_4)^{-}$; qui seront (G. Cr. S.H.), (G.Fé. S. H.), (G. V. S. H.), et (G. Al. Se. H.) etc... (10)

Ce n'est que récemment que l'on a observé, pour ces composés et en particulier pour le (G.A.S.H.), des propriétés particulièrement intéressantes de ferro-électricité. Cette propriété est exclusive pour les composés où intervient l'ion guanidium et l'ion guanidium seul. En particulier, elle ne se retrouve pas si on remplace le guanidium par des ions dérivés de substances analogues et de même symétrie, tels que les ions dérivés de l'urée, de la thiourée, de la méthylguanidine, de l'aminoguanidine, etc... (11)(12)

Il semble donc que ce soit la structure particulière de l'ion guanidium qui intervienne directement pour créer le processus de ferro-électricité. Rappelons que les substances ferro-électriques (ou seignetto-électriques) sont caractérisées par une polarisation spontanée en l'absence de tout champ électrique. Etant donné que l'ion guanidium est indispensable pour donner à ce nouveau groupe cette propriété, on conçoit l'intérêt que présente une étude de structure plus poussée de l'ion guanidium, précisément sous cette forme.

De plus, comme nous allons le voir, la possibilité d'obtenir des monocristaux de dimensions notables présente des attrait particuliers en spectroscopie RAMAN. Enfin la substitution de deutérium à l'hydrogène se réalise - partiellement certes, mais facilement - par dissolution du composé dans l'eau lourde et recristallisation.

Sous ces formes là, les cristaux de (G.A.S.H.) et (G.A.S.D.) se présentent sous l'aspect de larges cristaux hexagonaux. Le clivage est particulièrement net et le plan de clivage est perpendiculaire à l'axe ferro-électrique. Le cristal appartient au groupe C_{3v} et la maille élémentaire est constituée par 3 molécules de (G.A.S.H.) (23).

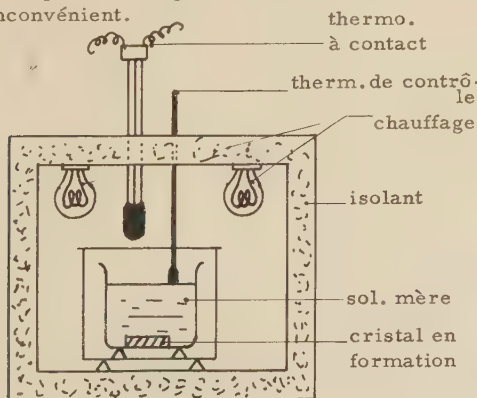
2/ Détails expérimentaux.

a) Préparation du monocristal.

La préparation du (G.A.S.H.) brut est très simple. On part du carbonate de guanidium, qui est une des formes courantes sous lesquelles on peut se le procurer. Par action de SO_4H_2 sur la solution de carbonate, on obtient une solution de sulfate de guanidium, dont la variation de solubilité avec la température est assez importante pour obtenir une purification après deux ou trois cristallisations successives. On prépare d'autre part une solution de sulfate d'aluminium. Il suffit alors de mélanger en quantités égales des solutions équimoléculaires de sulfate de guanidium et de sulfate d'aluminium pour obtenir, après cristallisation, des cristaux de (G.A.S.H.).

Pour obtenir des monocristaux suffisamment importants, il faut, bien entendu, opérer avec un peu plus de précaution.

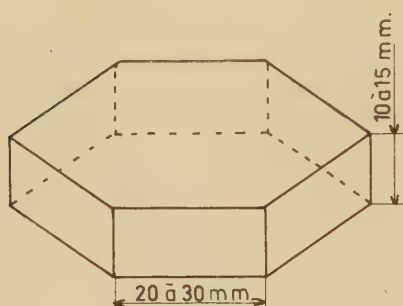
Ces premiers cristaux de (G.A.S.H.) étant à nouveau redissous et recristallisé plusieurs fois, on réalise finalement une solution légèrement sous saturée à une température de l'ordre de $55^\circ C$. Il faut qu'elle soit sous saturée, pour que le processus de cristallisation ne commence pas avant que le régime de variation de température soit réglé dans le thermostat, pas trop pour que le germe cristallin que l'on mettra dans le fond du récipient ne soit pas dissous. On prend soin, en outre, au cours des opérations, d'intégrer, à titre d'impureté bénéfique, un peu de sulfate de chrome. On a constaté en effet que cette impureté facilite la cristallisation, la rend plus régulière et améliore, ce qui est important, les qualités mécaniques du cristal. Il s'ensuit un aspect très légèrement violacé du cristal, ce qui est pratiquement sans inconvénient.



Pour obtenir un monocristal convenable, le refroidissement qui crée la cristallisation doit être lent. Nous avons construit un thermostat constitué par une enceinte thermiquement isolée (liège de 5 cm d'épaisseur), à l'intérieur de laquelle des lampes à filament de carbone étaient mises en circuit sous l'action d'un relais commandé par un thermomètre à contact.

Le b cher contenant la solution était plac   à l'intérieur d'un récipient de plexiglass . Un contrôle visuel pouvait s'effectuer par des fenêtres vitrées . Le volant thermique de l'ensemble était suffisant pour que l'abaissement de température soit pratiquement régulier ; la constance de la température pouvait, à l'intérieur du b cher, être réalisée avec une variation largement inférieure à 1/5 de degré.

Pendant le début de la cristallisation (la température variant de 55     45  ) la température baissait de 0,5 degré tous les deux jours, puis entre 45   et 35  , de 0,5 degré par jour, puis entre 35   et 25  , de 1   par jour, ce qui portait à 70 jours le temps nécessaire pour obtenir le monocristal.



La qualité du cristal (transparence, absence de "neige") et ses dimensions définitives dépendaient bien entendu du germe que l'on avait mis, le régime de croissance s'établissant à partir de ce germe.

Nous avons ainsi pu obtenir à plusieurs reprises des cristaux hexagonaux de 10 à 15 mm d'épaisseur et de 30 à 40 cm² de surface de clivage.

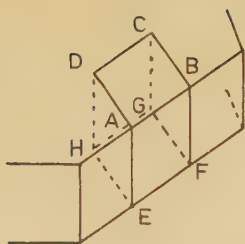
Le cristal, ainsi formé, devait, avant d'être remanipul , vieillir   température constante une quinzaine de jours, pour améliorer et stabiliser ses propriétés mécaniques.

Le composé deutéré (G.A.S.D.)  tait préparé par dissolution d'un cristal de (G.A.S.H.) dans l'eau lourde. La cristallisation, à partir d'une solution ainsi saturée, se faisait comme précédemment. Il eut été préférable certes d'opérer avec l'eau lourde plusieurs dissolutions et cristallisations successives. Tels qu'ils sont, les résultats montrent cependant que la substitution du deutérium à l'hydrogène de l'ion guanidium a été notable, plus importante même pour les hydrogènes des groupements NH₂ que pour ceux de l'eau de cristallisation.

b) Spectres RAMAN.

Pour obtenir le spectre de la solution, il n'y a pas d'autre difficulté que l'élimination des impuretés plus ou moins génératrices de fond continu .   ce point de vue là, la purification par cristallisation - la seule possible ici - est beaucoup moins efficace que les autres procédés ; même après passage sur du charbon activé, les spectres n'étaient pas exempts de fond continu.

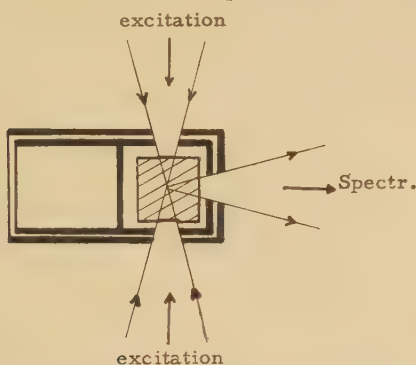
L'échantillon du cristal était choisi dans les meilleures régions du monocristal obtenu précédemment . Il faut d'ailleurs noter que dans un monocristal de 30 à 40 cm³, il est quelquefois difficile de trouver un volume de 1 à 2 cm³ visiblement exempt de défauts optiques. Dans une zone correcte nous avons donc taillé un parallépipède rectangle, dont deux faces sont parallèles aux plans de clivage (A B C D, E F G H) deux autres sont parallèles à un axe optique (A D H E, B C G F) .- Cet échantillon, poli par frot-



tement sur une étoffe fine imbibée d'un mélange d'eau et d'alcool, était placé dans une cuve à faces parallèles, de dimensions les plus proches possible de celles du cristal pour les 3 faces intéressantes (cf. croquis), cuve remplie d'huile de vaseline et recouverte de papier noir.

Des lucarnes, assez exigües d'ailleurs (3 à 4 mm de rayon), étaient réservées pour les entrées et la sortie des faisceaux lumineux.

Le spectrographe était un spectrographe B_{II} de la S.G.O., appareil classique, dont les qualités et caractéristiques sont connues depuis



longtemps. Les sources d'excitation étaient, suivant le cas, un ou deux brûleurs Gallois (4, 5 A, 70v) associés soit à des filtres liquides (solution de NO₂Na), solution d'I dans K I, soit des filtres interférentiels Balzer isolant les raies 4358 et 4047. Ces filtres, si agréables qu'ils soient à l'emploi, ne résolvent d'ailleurs pas pour autant le problème toujours délicat des fréquences de l'ordre de 2500 - 3500⁻¹, qui, dans le cas de l'excitation par la raie

4358, se trouvent dans une zone à la fois peu sensible pour la plaque et riche en fond continu pour le spectre et qui, dans le cas de l'excitation par la raie 4047, se trouvent dans le voisinage de la raie 4358 que, par suite de la longueur des poses, on retrouve toujours, plus ou moins entourée, dans notre cas, des raies de vibrations externes.

Pour faciliter, le cas échéant, les affectations de fréquences, nous avons cherché à obtenir la valeur - ou surtout pour les cristaux, l'ordre de grandeur - du coefficient de polarisation $\rho = \frac{I}{I_0}$ en utilisant le montage courant CABANNES - ROUSSET.

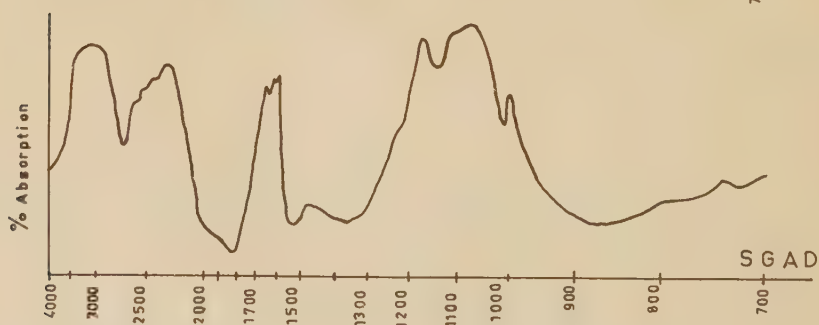
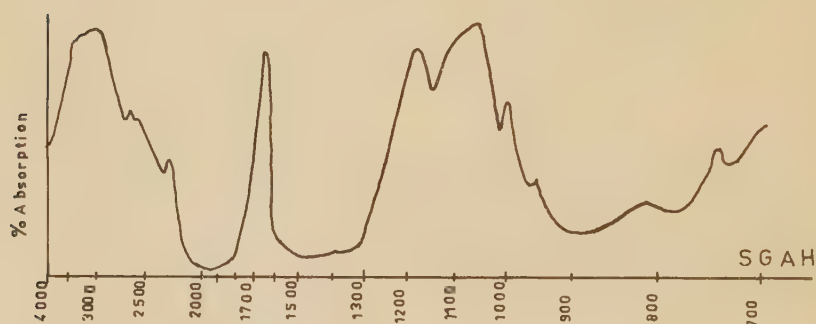
c) Spectre I.R.

Tous les spectres I.R. ont été obtenus en composant avec le produit cristallisé et du bromure de potassium une pastille que l'on interpose sur le trajet lumineux. Les spectromètres utilisés, BECKMANN et LEITZ, étaient malheureusement limités dans les basses fréquences à 750 cm⁻¹, ce qui, nous le verrons, a été particulièrement gênant dans le cas du corps étudié.

3/ Résultats numériques.

Après dépouillement et analyse des spectres RAMAN, lecture des bandes d'enregistrement des spectromètres I.R., nous avons obtenu les résultats suivants⁽⁷⁸⁾:

G. A. S. H.			G. A. S. D.		
RAMAN		I. R.	RAMAN		I. R.
63(2)	985(10)	675 (?)	63(3)	985(10)	735 2950
87(1)	1012(7)	745	85(1)	1055(4)	990 3100
99(1)	1050(3)	825	94(1)	1170(4)	1050 3350
125(5)	1170(3)	935	123(7)	2160(1)	1090
130(2)	1570(2)	1040	136(2)	2270(3)	1160
148(1)	2980(1)	1170	217(1)	2430(2)	1490
328(3)	3150(1)	1650	311(1)	2600(2)	1590
408(2)	3290(2)	2500	430(2)		1615
465(3)	3385(3)	2700	459(3)		1650
512(3)	3475(3)	3050	744(2)		2300
614(3)	3570(1)	3300	910(3)		2400
		3400	920(4)		2560



4/ Résultats antérieurs.

La littérature fournit à plusieurs exemplaires des résultats avec les chlorures bromures et iodures (2,11,12,13,14,15). L'ensemble de ces résultats est groupé dans le tableau suivant, emprunté au travail d'Angeli (77):

Fréquences de vibrations de l'ion guanidium(27)

$C(NH_2)_3^+ Cl^-$		$C(NH_2)_3^+ I^-$		$C(ND)_3^+ Cl^-$		$C(ND)_3^+ I^-$	
R.	I.R.	I.R.		R.(sol)	I.R.	I.R.	
cristal	cristal	cristal	cristal	(dans D_2O)	cristal	cristal	cristal
3430	3410	3370	3390				
3338	3275	3290	3320				
3279	3150	3220	3240				
3238		3170	3160	2591	2564	2550	2550
3172				2496	2475	2410	2400
		2750	2740	2433	2410	2370	2360
		2650	2670	2374	2340	2066	2075
		2160	2140	2127		1818	1835
	1670	1648	1650				
1624	1640	1550	1550		1587	1582	1590
1554	1538	1515	1520			1428	1422
		1360	1370			1248	1248
			1220	1278		1221	1220
	1120		1158	1193	1157	1161	1155
		1020	1020				
1006	1000	1002	1005				
			830	921	928	901	915
	724	717	722		722	900	770
			594		620	775	712
	525	520	520			700	
	520	515	514	459	452		

B-INTERPRETATION des RESULTATS EXPERIMENTAUX.

1/ Séparation des fréquences.

Nous nous sommes proposés, dans ce travail l'étude théorique et expérimentale des vibrations fondamentales de l'ion guanidium. Pour conserver, parmi ces résultats, ceux qui représentent effectivement les vibrations propres à l'ion guanidium, il va falloir éliminer de nos résultats :

- Ceux dus à la forme cristalline "compacte" qui groupe dans une même maille plusieurs ions G^+ , plusieurs ions SO_4^{--} , plusieurs Al^{+++} plusieurs molécules d'eau. Ce sont les fréquences de pivotement et de translation, appelées aussi vibrations externes du cristal de (G.A.S.H.), considéré dans son ensemble - Ce sont les fréquences les plus basses, très visibles dans le spectre RAMAN - de 63 à 150 cm^{-1} pour le (G.A.S.H.), de 63 à 136 pour le (G.A.S.D.).

- Ceux dus aux vibrations propres de l'ion SO_4^{--} , ces fréquences bien connues et souvent étudiées sont, dans notre tableau :

465 (E dans la symétrie tétraédrique)
614 (F -----)
985 (A -----)
1050 (F -----)

2/ Fréquences prévisibles.

Si nous nous reportons maintenant au classement que nous avons trouvé pour les (30-6) fréquences possibles, classement obtenu à partir de la symétrie adoptée pour l'ion guanidium, nous voyons que nous devons avoir :

3 fréquences du type A'_1	ν_1	ν_2	ν_3
2 " " A'_2	ν_4	ν_5	
6 "(double) " E''_1 ou 12	ν_6	ν_7	ν_8 ν_9 ν_{10} ν_{11}
1 " " A''_1	ν_{12}		
2 " " A''_2	ν_{13}	ν_{14}	
2 "(double) " E'' (ou 4)	ν_{15}	ν_{16}	

soit 16 fréquences distinctes.

Mais, pour un type de symétrie déterminée, les règles de sélection limitent la possibilité d'obtention réelle de ces fréquences.

Appliqués au groupe D_{3h} , pour les raies de diffusion et pour les raies d'absorption, ces règles indiquent que seules vont pouvoir être obtenues expérimentalement :

- les 3 fréquences A'_1 en RAMAN	ν_1 ν_2 ν_3
- les 6 fréquences E'_1 en RAMAN et I.R.	ν_6 ν_7 ν_8 ν_9 ν_{10} ν_{11}
- les 2 fréquences A''_1 en I.R.	ν_{13} ν_{14}
- les 2 fréquences E''_2 en RAMAN	ν_{15} ν_{16}

Treize fréquences seulement pourront donc être affectées aux vibrations de l'ion guanidium.

En réalité, les phénomènes sont plus complexes, surtout lorsque - et c'est notre cas - le corps est sous forme cristallisée. La maille élémentaire comprend un certain nombre d'ions composants et nous admettons que les vibrations propres de chaque ion ne sont pas affectées par les ions voisins et les forces de couplage; c'est pour cela d'ailleurs que nous cherchons - et que nous trouvons - les vibrations propres de l'ion guanidium dans les fréquences de vibration du G.A.S.H. Il arrive cependant souvent que les distorsions causées par les forces cristallines peuvent quelquefois modifier localement la symétrie. Cela ne change pas sensiblement les valeurs réelles de ces fréquences, mais cette modification de symétrie peut faire apparaître dans les résultats expérimentaux certaines fréquences primitivement interdites. C'est ainsi que l'ion guanidium, planaire à l'état " parfait ", donc de symétrie D_{3h} , peut, sous la forme cristallisée, par suite de distorsion dans la maille, ne plus être planaire. Sa symétrie se réduit alors à C_{3v} et dans ce cas, les fréquences du type A'_1 ou E'' ne seront plus interdites dans l'I.R. Cette ambiguïté supplémentaire, qui peut d'ailleurs être levée par comparaison avec les résultats que fournit la solution, peut être très souvent bénéfique.

Il peut se créer d'autres complications dans le cas des composés isotopiques, composés deutérés par exemple. La substitution du deutérium à l'hydrogène est toujours partielle et on retrouve souvent, plus ou moins apparentes, des fréquences du composé hydrogéné dans le spectre du composé deutéré. En outre, la substitution peut être partielle dans l'ion lui-même. Il peut y avoir des ions où nous trouvons le radical $N\overset{H}{\underset{D}{C}}$, ou en trouver 1 ou 2 sur trois. On conçoit alors que cet abaissement de symétrie puisse, d'une part introduire des fréquences nouvelles, d'autre part permettre certaines fréquences " interdites ". L'étude, qu'il faut alors faire sort du cadre du travail que nous nous sommes proposés, mais il était bon de le signaler pour indiquer que les strictes interdictions données par les règles de sélection peuvent être souvent violées, ce qui rend plus délicat encore le problème de l'assignation des fréquences.

3/ Affectation des fréquences.

En nous reportant aux types de vibrations que nous avons trouvés et aux coordonnées symétriques qui représentent une image correcte des coordonnées normales, nous pouvons faire un tableau des fréquences auquel il faudra affecter certaines des valeurs expérimentales obtenues.

Fréquences A'_1 .

Elles doivent être choisies parmi les résultats numériques de la diffusion RAMAN - ν_1 correspond indubitablement à la fréquence 1012, comme les travaux antérieurs le précisent aussi, comme le confirment les analogies numériques des spectres de l'urée et de l'ion guanidium d'une part, des fréquences analogues trouvées pour CO_3^{--} , NO_3^{--} ; SO_3^{--} d'autre part.

ν_2 est la fréquence élevée, de l'ordre de 3000 - Nous savons que pour ces fréquences, les résultats numériques sont douteux d'une part parce que ces raies sont peu marquées sur une bande large (il faut l'analyse au micro-photomètre pour en repérer les maxima), d'autre part parce que nous trouvons ici des fréquences de H_2O . Le maximum repéré à 3300 semble polarisé sur nos spectres. Nous choisirons donc $\nu_2 = 3300 \text{ cm}^{-1}$. Enfin l'ordre de

AFFECTATION des FREQUENCES

Ty- pe	Désig.	Obtent.	Coordonnées symétriques	Coordon. internes	Description Géométrique	Affectation GASH GASD	
A' 1	ν_1	R	$l_2 + l_3 + l_4$		C-N symétrique vibration de valence	1012	920 885
	ν_2	R	$p_2 + p_3 + p_4$	$p_2 = l_5 + l_6$	N-H symétrique vibration de valence.	3300	2770
	ν_3	R	$t_2 + t_3 + t_4$	$t_2 = \gamma_5 + \gamma_6$	H-N-H symétrique de déformation	1615	1250
A' 2	ν_4		$S_2 + S_3 + S_4$	$S_2 = L_5 - L_6$	N-H assymétrique vibration de valence	-	
	ν_5		$q_2 + q_3 + q_4$	$q_2 = \gamma_5 - \gamma_6$	H-N-H rotation ds le plan (pivotement)	-	
E'	ν_6	R.I R	$2l_2 - l_3 - l_4$		C-N assymétrique vibration de valence	1650	1590
	ν_7	R.I R	$2\alpha_2 - \alpha_3 - \alpha_4$		N-C-N vibration de valence	515	459 430
	ν_8	R.I R	$2p_2 - p_3 - p_4$		N-H assymétrique vibration de valence	3100	2180
	ν_9	R.I R	$2t_2 - t_3 - t_4$		H-N-H assymétriq. vibrat. de déformat.	1570	1170
	ν_{10}	R.I R	$q_3 - q_4$		N-H assymétrique vibration de valence	3400	2430
	ν_{11}	R.I R	$S_3 - S_4$		H-N-H rotation ds le plan (pivotement)	1170	910
A" 1	ν_{12}		$\sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4$	$\sigma_2 = \psi_5 - \psi_6$	N-H symétrique vibration de torsion		
A" 2	ν_{13}	I R	$\tau_2 + \tau_3 + \tau_4$	$\tau_2 = \psi_5 + \psi_6$	N-H symétrique vibrat. de balancem [†]	520	430 459
	ν_{14}	I R	$\theta_2 + \theta_3 + \theta_4$		N-C-N déformation hors du plan	745	735
E"	ν_{15}	R	$2\tau_2 - \tau_3 - \tau_4$		N-H assymétrique vibrat. de balancem [†]	500	
	ν_{16}	R	$\sigma_2 - \sigma_4$		N-H assymétrique vibrat. de balancem [†]	825	

grandeur de ν_3 est connu à des multiples exemples. On a hésité entre 1570, 1615, 1650. De toutes façons, cette raie est toujours très faible et il est invraisemblable de la trouver très fortement dans les spectres I.R. Aussi choisirons nous pour ν_3 1615 cm^{-1} .

Pour les fréquences du composé deutéré les mêmes raisons nous amènent à choisir pour ν_2 , la valeur 2270. La littérature fournit pour $\nu_3^{(27)}$ la valeur 1250 que nous n'avons pas d'ailleurs obtenue : quant à la fréquence ν_1 , la littérature indique 920 cm^{-1} , mais 885 cm^{-1} est aussi possible.

Fréquences E' .

Nous avons ici à notre disposition les résultats en RAMAN et I.R. ce qui facilite l'attribution.

Les hautes fréquences, ν_8 et ν_{10} seront pour le composé hydrogéné, 3100 et 3400, et pour le composé deutéré (ν'_8 et ν'_{10}) 2160 et 2430.

ν_7 est une basse fréquence (cf. ν_1) et sera 515 pour G.A.S.H. et pour G.A.S.D., 459 et 430.

La fréquence 1650, très importante dans l'I.R. et qui se retrouve à 1590 dans le composé deutéré, sera la vibration de la valence C-N assymétrique, soit ν_6 et ν'_6 .

Enfin par analogie avec l'urée, les fréquences ν_9 et ν_{11} auront les valeurs 1570 et 1170 dans le composé hydrogéné, 1170 et 910 dans le composé deutéré.

Vibration A''_2 .

Ce sont deux fréquences que l'on ne trouve que dans l'I.R. l'une d'entre elles est un peu sensible au remplacement isotopique, c'est ν_{14} (déformation hors du plan N-C-N) - Les valeurs 745 et 735 conviennent pour les 2 composés. La fréquence ν_{13} , plus basse, n'était pas observable avec nos spectromètres I.R. - La littérature donne 520 (27).

Vibration E'' .

Il semble que pour cette vibration la déformation cristalline rende son apparition possible en I.R. et le spectre RAMAN ne la donne pas. Ce serait 825 pour le composé hydrogéné (ν_{16}), la littérature indiquant 500 pour ν_{15} . Le résultat pour le composé deutéré est encore plus douteux.

Nous voyons que certaines affectations sont un peu arbitraires, d'autres franchement douteuses. Les calculs que nous allons faire vont les confirmer ou les infirmer.

C-UTILISATION des FREQUENCES EXPERIMENTALES à la DETERMINATION des CONSTANTES de FORCE.

1/ Aspect général du problème.

Les équations séculaires que nous avons obtenues dans la première partie de ce travail matérialisent les relations entre le système que l'on excite (la molécule ou l'ion) et les mouvements qui en résultent (les ν_i -

brations fondamentales). Le système excité est caractérisé par des données géométriques (G) et par des données mécaniques F . Il s'en suit un mouvement caractérisé par sa fréquence de vibration (ω) et l'équation séculaire type :

$$| G - F^{-1} \omega^2 | = 0$$

représente bien une relation entre ces trois types de grandeurs. A partir de deux de ces trois grandeurs type, on peut déterminer la troisième : ω^2 à partir de G et F , G à partir de ω^2 et F , F à partir de ω^2 et G . On voit ainsi l'intérêt de ces équations qui relient des grandeurs directement accessibles à l'expérience (surtout G et ω) à d'autres (F) qui le sont beaucoup moins. Il semble donc que la première utilisation rationnelle de ces équations soit d'en obtenir les données mécaniques sur la nature des liaisons en fonction, des fréquences expérimentales obtenues et des grandeurs géométriques que l'on peut obtenir par des procédés expérimentaux (tels que l'utilisation des rayons X) tout-à-fait extérieurs.

Il est rare cependant, que le problème se présente d'une façon aussi simple : les données géométriques sont fonction du système de symétrie que l'on a adopté, certaines affectations de fréquences n'ont pas pu être faites ou sont simplement douteuses. On devra donc confirmer ou infirmer les hypothèses de symétrie ou d'affectation par la vraisemblance des résultats dynamiques, vraisemblance que l'on jugera soit par comparaison avec des liaisons analogues ou même vraisemblablement identiques, soit par l'inter-vention d'autres moyens d'étude de la liaison chimique.

Remarquons pour finir que si l'on se reporte à l'établissement des matrices G et F les termes de la matrice G ne font intervenir qu'un nombre relativement limité de données géométriques alors que les termes de la matrice F font intervenir un nombre de constantes de forces qui tout en étant diminué par la symétrie, reste néanmoins important et sera supérieur dans la plupart des cas, au nombre de fréquences. Si nous prenons l'exemple de l'ion guanidium, dont la symétrie est cependant assez "riche", pour les vibrations dans le plan, il reste 34 coefficients $F_{tt'}$ contre 11 fréquences dont seulement 9 sont réelles. C'est-à-dire que même avec l'aide des fréquences du composé deutéré, le problème ne sera jamais résoluble dans toute son ampleur. Il se trouve heureusement que certains de ces coefficients $F_{tt'}$ ont une importance assez restreinte pour que leur connaissance ne présente guère d'intérêt et une valeur numérique assez faible pour qu'on puisse les négliger. Bien souvent d'ailleurs la complexité mathématique du problème nous obligera à des approximations supplémentaires. C'est ainsi que l'équation séculaire de vibrations de mode E' comporte en principe 21 coefficients du type $F_{tt'}$ et nous pouvons avoir au maximum 12 fréquences (6 pour le composé hydrogéné, 6 pour le composé deutéré). Nous pourrions donc calculer au maximum 12 coefficients à condition de résoudre un système de 12 équations du 12ème degré à 12 inconnues, problème qui n'est pas à priori impossible à résoudre approximativement à l'aide d'un ordonnateur, mais la programmation à ce niveau là en serait démesurée vis-à-vis de l'intérêt modeste de certains coefficients.

2/ Unités et calculs préliminaires.

Il est d'usage d'exprimer en spectroscopie les fréquences en nombre d'ondes par cm (V en cm^{-1}). Or ce sont les pulsations ω qui interviennent dans nos équations.

Donc $\omega = 2\pi c \sqrt{V}$

c étant la célérité
de la lumière

et $\omega^2 = 4\pi^2 c^2 V^2$

D'autre part, les constantes de forces type F_l , qui interviennent dans l'expression de l'énergie potentielle, sont reliées aux pulsations par des équations du type :

$$\omega^2 = \frac{F_l}{m}$$

Cette équation de base fait intervenir la masse réelle de l'atome vibrant. Il sera plus commode de raisonner sur l'atome gramme, donc sur L atomes (L étant le nombre d'AVOGADRO) donc :

$$\omega^2 = \frac{4\pi^2 c^2}{L} V^2$$

Compte tenu des valeurs actuellement admises pour C et L , on trouve,

$$\omega^2 = 5,8890 \times 10^{-2} V^2$$

Les constantes du type F_l sont alors exprimées en dyn/cm, comme leur ordre de grandeur est toujours 10^{-5} , nous écrirons :

$$\omega^2 = 5,8890 \times 10^{-2} \times 10^{-5} V^2 \quad \omega^2 = \left(\frac{V}{1302,9} \right)^2$$

les constantes F_l étant exprimées en 10^{-5} dyn/cm.

Les constantes relatives aux déformations angulaires F_α et les constantes d'interaction $F_{\alpha\beta}$ font intervenir les longueurs des liaisons qui doivent alors être exprimées en cm. La gêne que peut présenter cette unité de longueur un peu élevée disparaît lorsque les équations séculaires sont développées, car les longueurs des liaisons sont normalement associées aux constantes : c'est ainsi que la littérature donne les valeurs $k/l^2, k/l_1 l_2, \dots$ ce qui fait que les unités et les ordres de grandeurs restent les mêmes que pour les constantes du type F_l .

Mais la méthode des coordonnées symétriques va nous imposer quelquefois de calculer, d'inverser des matrices et il est plus commode alors d'exprimer les longueurs non plus en cm, mais en Angström, ce qui finalement nous donnera les constantes de forces F_α en 10^{-11} dyn/cm ($10^5 \times 10^{-16}$) et les constantes de forces $F_{\alpha\beta}$ en 10^{-3} dyn/cm ($10^5 \times 10^{-8}$).

Nous utiliserons dans nos calculs les valeurs $\omega_1^2, \omega_2^2, \dots$ calculées à partir des valeurs $V_1, V_2, \dots$ que nous avons adoptées. Les résultats sont groupés dans le tableau suivant. (page 116)

Enfin, nous adopterons, pour les longueurs des liaisons :

CHANGEMENT d'UNITES pour les FREQUENCES

	Valeurs de ν en cm^{-1}		Valeurs de ω^2		Valeurs de ν' en cm^{-1}		Valeurs de ω'^2
ν'_{15}	400	ω'^2_{15}	0,09425	ν_{11}	1170	ω^2_{11}	0,8064
ν'_7	430	ω'^2_7	0,1089	ν'_3	1250	ω'^2_3	0,9204
ν'_{13}	459	ω'^2_{13}	0,1241	ν_9	1570	ω^2_9	1,452
ν_{15}	500	ω^2_{15}	0,1473	ν'_6	1590	ω'^2_6	1,489
ν_7	515	ω^2_7	0,1542	ν_3	1615	ω^2_3	1,536
ν_{13}	520	ω^2_{13}	0,1593	ν_6	1650	ω^2_6	1,604
ν'_{16}	615	ω'^2_{16}	0,2228	ν'_8	2160	ω'^2_8	2,748
ν_{14}	745	ω^2_{14}	0,3269	ν'_{10}	2430	ω'^2_{10}	3,478
ν_{16}	825	ω^2_{16}	0,4009	ν'_2	2770	ω'^2_2	4,520
$\nu'_1?$	885	$\omega'^2_1?$	0,4613	ν_8	3100	ω^2_8	5,661
ν'_{11}	910	ω'^2_{11}	0,4878	ν_2	3300	ω^2_2	6,415
ν'_1	920	ω'^2_1	0,4986	ν_{10}	3400	ω^2_{10}	6,810
ν_1	1012	ω^2_1	0,6033				

1,35 Å pour C - N

1,00 Å pour N - H

valeurs mesurées et déjà utilisées (21)

3/ Vibrations A₁

- Problème :

Si nous reprenons les notations déjà utilisées, dans le cas de l'expression simplifiée de l'énergie potentielle, nous avons :

$$F = \begin{bmatrix} k_1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{k_2}{2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{k}{2} \end{bmatrix} \quad G = \begin{bmatrix} \mu_2 & \mu_2 & \frac{\mu_2 \sqrt{3}}{L} \\ & \mu_2 + 2\mu_3 & \frac{\mu_2 \sqrt{3}}{L} \\ & & \frac{3\mu_2 + 2\mu_3}{L^2} \end{bmatrix}$$

en posant : $k = 2k_4 + k_5$

L'équation séculaire développée ici à partir de l'expression :

$$|G - F^{-1} \omega^2| = 0$$

s'obtient simplement et s'écrit :

$$\omega^6 - \omega^4 \left[k_1 \mu_2 + \frac{k_2}{2} (\mu_2 + 2\mu_3) + \frac{k}{2} (3\mu_2 + 2\mu_3) \right] - \omega^2 \mu_3 \left[k_1 k_2 \mu_2 + k_1 k (\mu_2 + k_2 (2\mu_2 + \mu_3)) - \mu_2 \mu_3 k_1 k_2 \right] = 0$$

Le terme $\frac{1}{L^2}$, que l'on peut d'ailleurs intégrer dans k est égal à 1 ($L = 1 \text{ Å}$).

De cette équation du 3ème degré en ω^2 , nous connaissons les 3 racines :

$$\omega_1^2 = 0,6033 \quad \omega_2^2 = 6,4150 \quad \omega_3^2 = 1,536$$

et nous cherchons les valeurs de k_1, k_2, k qui conviennent pour obtenir les 3 racines.

- Eliminations des fréquences élevées.

Pour faciliter ce calcul, on peut chercher à obtenir des valeurs approchées pour k_1 et k_2 en remarquant l'importance numérique pour des équations du 3ème degré de ω_2^2 par rapport à ω_1^2 et ω_3^2 , fréquences élevées dues à la légèreté de l'atome vibrant (H). Ce qui revient à

considérer la constante de force qui en est responsable comme ayant une valeur infinie. Dans ces conditions, si, dans l'équation séculaire on divise par $k_1 k_2 k$ et qu'on néglige les termes en $1/k_2$, l'équation du 3ème degré se ramène à une équation du 2ème degré à partir de laquelle on obtiendra des valeurs approximatives pour k_1 et k .

On obtient ainsi l'équation :

$$\omega^4 \left(\frac{\mu_2 + 2\mu_2}{2} \right) - \omega^2 \mu_2 \left[k_1 \mu_2 + k (2\mu_2 + \mu_3) \right] + \mu_2 \mu_3 k_1 k = 0$$

et à partir des 2 racines 0,6033 et 1,536 et des valeurs de $\mu_2 = 1/14$ et $\mu_3 = 1$ on obtient, en utilisant les relations entre les coefficients et les racines :

$$k_1 = 10,2 \quad k = 1,331$$

- Amélioration des résultats :

A partir de ces deux valeurs, la relation entre les coefficients et les racines relatives à la somme $\omega_1^2 + \omega_2^2 + \omega_3^2$ nous donne une valeur approximative de $k_2 = 5,79$.

Cet ensemble de valeur, à l'aide des relations qui donnent $\sum \omega^2$, $\sum \omega_i^2 \omega_j^2$, $\omega_1^2 \omega_2^2 \omega_3^2$, peut être amélioré par un procédé itératif classique, on trouve :

$$\begin{aligned} k_1 &= 10,36 \\ k_2 &= 6,191 \\ k &= 1,286 \end{aligned}$$

- Application aux fréquences deutérées.

Si nous reportons ces valeurs de k_1 k_2 k dans l'équation séculaire, en prenant $\mu_3 = \frac{1}{2}$, nous pouvons obtenir les fréquences deutérées théoriques correspondant à ce système de constantes de forces.

$$\text{On obtient : } v_1' = 865 \text{ cm}^{-1} \quad v_2' = 2320 \text{ cm}^{-1} \quad v_3' = 1310 \text{ cm}^{-1}$$

les fréquences observées possibles étant :

$$920(\text{ou } 885) \quad 2250 \quad 1250$$

A noter que la fréquence 885 dont l'affectation n'avait jamais été précisée s'adapte mieux à ce résultat que la fréquence 920, admise jusqu'à présent couramment.

4/ Vibrations E'.

- Equation.

L'équation est définie par les déterminants :

$$|\mathbf{F} - \mathbf{G}^{-1} \omega^2| = 0 \quad \text{ou} \quad |\mathbf{G} - \mathbf{F}^{-1} \omega^2| = 0$$

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} F_l & & & & \\ & F_\alpha & & & \\ & & F_p & & 0 \\ & & & F_r & \\ & 0 & & & F_q \\ & & & & & F_s \end{bmatrix} \quad \mathbf{G} = \begin{bmatrix} & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \\ & & & & & \end{bmatrix} \quad \text{cf. page 89}$$

l'hypothèse de la forme simplifiée de l'énergie potentielle entraînant :

$$F_l = k_1, F_\alpha = k_3, F_p = \frac{k_2}{2}, F_r = \frac{2k_4 + k_5}{2} = \frac{k}{2}, F_q = \frac{k_2}{2}, F_s = \frac{k_5}{2}$$

Nous avons affecté aux racines de l'équation séculaire les valeurs :

$$\omega_6^2 = 1,6028 \quad \omega_7^2 = 0,1560 \quad \omega_8^2 = 5,6596 \quad \omega_9^2 = 1,4496 \quad \omega_{10}^2 = 6,8069 \quad \omega_{11}^2 = 0,8046 \text{ et}$$

nous nous proposons dans le cadre de cette hypothèse simple, déterminer les constantes de forces k_3, k_4, k_5 , ayant déjà entre ces deux dernières une relation par $k = 2k_4 + k_5$.

- Simplification de l'équation séculaire :

La manipulation et le développement de cette équation séculaire du 6ème degré sont assez lourds. Aussi allons-nous, comme précédemment, séparer les hautes et les basses fréquences ω_8^2 et ω_{10}^2 d'une part, $\omega_6^2, \omega_7^2, \omega_9^2$ et ω_{11}^2 d'autre part. Et pour éviter le développement, nous remarquons que le procédé utilisé pour l'équation A' revient, dans la forme $|\mathbf{F} - \mathbf{G}^{-1} \omega^2| = 0$ à supprimer purement et simplement dans les matrices $\mathbf{F}$ et $\mathbf{G}$ les lignes et les colonnes relatives aux coordonnées symétriques qui fournissent ces hautes fréquences. Le procédé, qui est au fond équivalent, présente l'avantage de calculer mécaniquement $\mathbf{G}^{-1}$ à partir de $\mathbf{G}$, opération classique dans les machines type ordinateur.

On obtient ainsi, à partir de:

$$\mathbf{G} = \begin{bmatrix} 0,1027 & 0,1203 & -0,0714 & -0,1237 & 0 & 0 \\ & 0,2719 & 0 & 0 & -0,1587 & 0 \\ & & 2,0714 & 0,1237 & 0 & 0 \\ & & & 2,2143 & 0 & 0 \\ & & & & 2,2143 & 0,3070 \\ & & & & & 2,6456 \end{bmatrix}$$

la matrice inverse :

$$G^{-1} = \begin{bmatrix} 26,193 & -12,102 & 0,818 & 1,418 & -0,818 & 0,102 \\ & 9,43 & -0,378 & -0,655 & 0,687 & -0,0797 \\ & & 0,510 & 0,0172 & 0,0275 & 0,0032 \\ & & & 0,530 & -0,0477 & 0,00554 \\ & & & & 0,510 & -0,059 \\ & & & & & 0,385 \end{bmatrix}$$

Nous allons donc rayer dans $\tilde{F}$ et G^{-1} les lignes et les colonnes relatives aux coordonnées symétriques S_p et S_q et il nous reste :

$$\tilde{F} = \begin{bmatrix} k_1 & & & \\ & k_3 & & 0 \\ & & \frac{2k_4+k_5}{2} & \\ 0 & & & \frac{k_5}{2} \end{bmatrix}$$

$$\text{et } G^{-1} = \begin{bmatrix} 26,193 & -12,102 & 1,418 & 0,102 \\ & 9,43 & -0,665 & -0,0797 \\ & & 0,530 & 0,00554 \\ & & & 0,385 \end{bmatrix}$$

et l'équation de la forme $|\tilde{F} - G^{-1} \omega^2| = 0$.

- Utilisation de l'équation simplifiée .

Nous pouvons obtenir, à partir des valeurs numériques des racines les valeurs des expressions .

$$\sum \omega_i^2 \quad \sum \omega_i^2 \omega_j^2 \quad \sum \omega_i^2 \omega_j^2 \omega_k^2 \quad (\omega_6^2 \times \omega_7^2 \times \omega_9^2 \times \omega_{11}^2)$$

$$\sum \omega_i^2 = M = 4,0166$$

$$\sum \omega_i^2 \omega_j^2 = N = 5,3894$$

$$\sum \omega_i^2 \omega_j^2 \omega_k^2 = P = 2,6181$$

$$\omega_6^2 \cdot \omega_7^2 \cdot \omega_9^2 \cdot \omega_{11}^2 = Q = 0,2900$$

D'autre part, en développant le déterminant $|\mathbf{F} - \mathbf{G}^{-1} \omega^2| = 0$ on obtient des coefficients $M' N' P' Q'$ en fonction de $k_1 k_2 k_3 k_4 k_5$.

Il y a donc 4 équations :

$$M = M' \quad N = N' \quad P = P' \quad Q = Q'$$

Nous avons utilisé les 2 dernières $P = P', Q = Q'$ et nous avons calculé les coefficients k_3 et k_5 à l'aide des valeurs précédemment obtenues pour k_1 et k_2 .

Nous avons obtenu les valeurs $k_3 = 1,8064, k_5 = 0,8118$ donc $k_4 = 0,237$.

- Vérification des résultats :

Une première vérification des résultats peut se faire en portant le système des valeurs ainsi obtenu pour $k_1 k_2 k_3 k_4 k_5$ dans les expressions inutilisées M et N .

On trouve ainsi pour $M' 5,463$ (au lieu de 5,389) et pour $N' 4,052$ (au lieu de 4,0116), concordances très satisfaisantes puisque la différence est de 1,5 % pour M et de 0,35 % pour N .

- Application au calcul des fréquences deutérées.

En opérant en sens contraire et en résolvant l'équation séculaire, ces valeurs des constantes de forces donnent les valeurs des fréquences du composé deutéré. On trouve ainsi :

v_6'	= 1610	au lieu de :	1600
v_7'	= 420		459 (ou 430)
v_9'	= 1050		1170
v_{11}''	= 1030		910

L'accord est acceptable pour les 2 premières fréquences. Le désaccord pour les 2 dernières est très compréhensible : il se produit entre ces deux fréquences qui sont, rappelons le, l'une, une vibration de déformation de $H-N-H$, l'autre une vibration de pivotement de $H-N-H$ toutes les deux assymétriques, un couplage d'autant plus important que ces deux fréquences sont voisines, et qu'elles s'exercent sur le même radical. Il s'ensuit, à partir des valeurs théoriques 1050 et 1030, une augmentation pour l'une (qui donne 1170), une diminution pour l'autre (qui donne 910).

D-VIBRATIONS HORS du PLAN.

1/ Vibrations A''_2 .

- Cas de l'expression simplifiée de l'énergie potentielle.

Les vibrations hors du plan, dans le cas de l'expression simplifiée de l'énergie potentielle, ne font finalement intervenir que les deux coef-

ficients que nous avons appelés k' et k'' , k' étant F_0 et k'' , F_c .

Dans le cas de A''_2 , l'équation séculaire, équation bicarrée en ω , s'écrit (p. 46).

$$\omega^4 - \omega^2 \left[\frac{k'}{l^2} (27\mu_1 + 9\mu_2) + k'' \left| \frac{32\mu_1}{l^2} + \frac{8}{3} \left(\frac{1}{L} + \frac{2}{l} \right) \mu_2 + \frac{4}{3} \frac{\mu_2}{l^2} \right| \right] + 12 \frac{k' k''}{l^2 L^2} (6\mu_1 \mu_2 + 3\mu_1 \mu_3 + \mu_2 \mu_3) = 0$$

ou numériquement: ($\mu_1 = \frac{1}{16}$ $\mu_2 = \frac{1}{14}$ $\mu_3 = 1$ $l = 1,35$ $L = 1$)

$$\omega^4 - \omega^2 (2,3304 k' + 3,3745 k'') + 1,8213 k' k'' = 0$$

D'autre part, les fréquences adoptées donnent :

$$\omega_{13}^2 + \omega_{14}^2 = 0,4732$$

$$\omega_{13}^2 \cdot \omega_{14}^2 = 0,0500$$

On constate que ces deux valeurs sont incompatibles avec l'équation précédente.

Le système : $2,330 k' + 3,3745 k'' = 0,4732$

$$1,8213 k' k'' = 0,0500$$

n'a pas de racines réelles.

Donc l'hypothèse de l'énergie potentielle simplifiée que nous avons adoptée est incompatible avec les mouvements qu'indiquent les vibrations obtenues, dans le cadre de nos affectations.

Il faut donc remonter à la forme la plus générale, forme que nous avons précisément obtenue à l'aide des coordonnées symétriques.

-Cas général.

Si nous reprenons la forme de l'équation séculaire dans le cas général, pour A''_2 , on a (p.98).

$$F = \begin{bmatrix} F_t + 2F'_t & 3F_{\theta t} \\ 3F_{\theta t} & 3F_{\theta} \end{bmatrix}$$

$$G = \begin{bmatrix} G_t + 2G'_t & 3G_{\theta t} \\ 3G_{\theta t} & 3G_{\theta} \end{bmatrix}$$

$$F = \begin{bmatrix} F_1 & F' \\ F' & F_2 \end{bmatrix}$$

$$G = \begin{bmatrix} G_1 & G' \\ G' & G_2 \end{bmatrix}$$

et l'équation séculaire : $\left| \begin{matrix} \tilde{F} & \tilde{G} - U & \omega^2 \end{matrix} \right| = 0$

$$\omega^4 - (G_1 F_1 + G_2 F_2 + 2G' F') \omega^2 + (G_1 G_2 - G'^2)(F_1 F_2 - F'^2) = 0$$

Nous avons deux formes possibles de l'équation, correspondant aux 2 valeurs possibles pour μ_3 , les coefficients F , inconnus, restant les mêmes.

Nous avons d'autre part les fréquences affectées à ce type de vibration soit pour le composé hydrogéné :

$$v_{13} = 520 \text{ cm}^{-1} \quad \omega_{13}^2 = 0,1593$$

$$v_{14} = 735 \text{ cm}^{-1} \quad \omega_{14}^2 = 0,314$$

et pour le composé deutéré :

$$v'_{13} = 459 \text{ cm}^{-1} \quad \omega_{13}'^2 = 0,1241$$

$$v'_{14} = 735 \text{ cm}^{-1} \quad \omega_{14}'^2 = 0,314$$

On obtient ainsi les valeurs de :

$$F_1 = 0,0541 \quad F_2 = 0,4261 \quad F' = 0,0989$$

ou, en remplaçant :

$$F_t + 2F'_t = 0,0541 \quad 3F_\theta = 0,4261 \quad 3F'_\theta = -0,0989$$

$$F_\theta = 0,1420 \quad F'_\theta = -0,033$$

2/ Vibrations E".

- Equations .

$$\tilde{F} = \begin{bmatrix} F_t - F'_t & -\sqrt{3}F'_{t\sigma} \\ -\sqrt{3}F'_{t\sigma} & F_\sigma - F'_\sigma \end{bmatrix} \quad \tilde{G} = \begin{bmatrix} G_t - G'_t & -\sqrt{3}G'_{t\sigma} \\ -\sqrt{3}G'_{t\sigma} & G_\sigma - G'_\sigma \end{bmatrix} \quad \left| \begin{matrix} \tilde{F} & \tilde{G} - U & \omega^2 \end{matrix} \right| = 0$$

avec :

$$G_t - G'_t = \frac{4}{3} \left[\left(\frac{2L+L}{l^2 L^2} \right)^2 \mu_2 + 2 \frac{\mu_2}{l^2} \right]$$

$$G_\sigma - G'_\sigma = \frac{4}{3} \left(3 \frac{\mu_2}{l^2} + 2 \frac{\mu_2}{L^2} \right)$$

$$\sqrt{3} G'_{t\sigma} = \frac{4}{3} \left(\frac{2L+L}{L} \right) \frac{\mu_2}{l^2}$$

$$l = 1,35 \quad L = 1 \quad \mu_2 = \frac{1}{14} \quad \mu_3 = 1$$

On obtient : $G_t - G'_t = G_1$

$$G_\sigma - G'_\sigma = G_2$$

$$\sqrt{3} G'_{t\sigma} = G'$$

$$\mathcal{F} = \begin{bmatrix} F_1 & F' \\ F' & F_2 \end{bmatrix} \quad \mathcal{G} = \begin{bmatrix} G_1 & G' \\ G' & G_2 \end{bmatrix}$$

$$\omega^4 - \omega^2 (F_1 G_1 + F_2 G_2 + 2F'G') + (G_1 G_2 - G'^2)(F_1 F_2 - F'^2) = 0$$

Les seules racines connues sont celles relatives au composé hydrogéné :

$$V_{15} = 500 \text{ cm}^{-1} \quad \omega_{15}^2 = 0,1473$$

$$V_{16} = 825 \text{ cm}^{-1} \quad \omega_{16}^2 = 0,4010$$

- Calculs dans le cas de l'hypothèse simplifiée pour U.

Dans ce cas, nous l'avons vu, $F_1 = F_2$, $F_2 = F_1$, $F' = k''$.

L'équation (p. 103) se décompose et les 2 racines sont données par les expressions :

$$\omega_{15}^2 = \frac{4}{3} \frac{\mu_3}{L^2} k''$$

$$\omega_{16}^2 = \frac{4}{3} \left[2\mu_3 \left(\frac{1}{L} + \frac{1}{L} + \frac{1}{1L} \right) \right] + \frac{\mu_3}{L^2} k''$$

ce qui, sans aller plus loin, nous donne une valeur numérique pour $\frac{\omega_{16}^2}{\omega_{15}^2}$;

on trouve : $\frac{\omega_{16}^2}{\omega_{15}^2} = 1,33$

et l'expérience donne $\left(\frac{\omega_{16}}{\omega_{15}} \right)^2 = \left(\frac{815}{500} \right)^2 = (1,63)^2$

ce qui paraît inacceptable.

Aussi allons nous pousser plus loin l'approximation.

- Calculs plus complets.

Nous ne pouvons évidemment, étant donné l'insuffisance des résultats expérimentaux, calculer les 3 coefficients F_1 , F_2 , F' qui interviennent dans l'équation séculaire, nous devons nous limiter à deux.

Remarquons que, sans vouloir préjuger à l'avance de l'importance relative de ces 3 coefficients, il paraît logique de se limiter à F_1 et F_2 . - En effet, F' intervient dans le coefficient en ω^2 sous la forme $F'G'$; or G' est dix fois plus petit que G_1 et vingt fois plus petit que G_2 .

Donc si nous négligeons F' et que nous posons $F_1 \neq F_2$ nous aurons l'équation :

$$\omega^4 - \omega^2 (F_1 G_1 + F_2 G_2) + (G_1 G_2 - G'^2) F_1 F_2 = 0$$

$$\text{Nous avons donc : } \omega_{15}^2 + \omega_{16}^2 = 0,5483 = F_1 G_1 + F_2 G_2$$

$$\omega_{15}^2 \cdot \omega_{16}^2 = 0,0591 = (G_1 G_2 - G'^2) F_1 F_2$$

Ce système d'équations donne pour F_1 et F_2 les 2 solutions possibles :

$$F_1 = \frac{0,408}{3,288} \quad F_2 = \frac{0,145}{1,619} \quad \text{ou} \quad F_1 = 0,124 \quad F_2 = 0,0833$$

$$F_1 = \frac{0,145}{3,288} \quad F_2 = \frac{0,408}{1,619} \quad F_1 = 0,0440 \quad F_2 = 0,2518$$

Si nous reprenons maintenant les résultats obtenus pour le mode A''_2 , nous avons trouvé :

$$F_{\tau} + 2 F'_{\tau} = 0,054$$

et il semble que la valeur $F_{\tau} - F'_{\tau} = 0,044$ s'accorde mieux avec ce résultat; nous choisissons donc :

$$F_{\tau} - F'_{\tau} = 0,0440 \quad F'_{\sigma} - F_{\sigma} = 0,2518$$

ce qui entraîne pour F_{τ} et F'_{τ} : $F_{\tau} = 0,0473$, $F'_{\tau} = 0,0033$

- Calcul des fréquences deutérées .

$$G_{1D} = G_{1H} - \frac{4}{3} = 2,155$$

$$G_{2D} = G_{2H} - \frac{4}{3l^2} = G_{2H} - 0,7316 = 0,887$$

$$G'_D = G'_H$$

l'équation aux racines est alors :

$$\omega'^4 - \omega'^2 (0,094 + 0,223) + 1,884 \times 0,0111 = 0$$

$$\omega'^4 - \omega'^2 (0,317) + 0,021 = 0$$

dont les racines sont :

$$\omega_{16}^{2'} = 0,223$$

$$V'_{16} = 617 \text{ cm}^{-1}$$

$$\omega_{15}^{2'} = 0,094$$

$$V'_{15} = 400 \text{ cm}^{-1}$$

fréquences qui correspondent assez exactement à une fréquence non affectée (615 cm^{-1}) et à des estimations antérieures.⁽²⁷⁾

3/ Récapitulation des résultats.

Nous avons obtenu les valeurs numériques suivantes :

Vibrations dans le plan :

$k_1 = F_l = 10,40 \times 10^5 \text{ dyn/cm}$	Relatif à la vibration de valence C - N
$k_2 = 2 F_p = 6,191 \times 10^5 \text{ "}$	Relatif à la vibration de valence N - H
$k_3 = F_{\alpha} = 1,806 \times 10^{-11} \text{ "}$	Relatif à la vibration de déformation $\text{N} \begin{array}{c} \nearrow \text{C} \searrow \\ \text{C} \quad \text{N} \end{array}$

$$\text{ou } k_3/l^2 = 0,991 \times 10^5 \text{ dyn/cm}$$

$$k_4 = F_s - F_t = 0,237 \times 10^{-11} \text{ "}$$

Relatif à la vibration
de déformation



$$\text{ou } k_4/l^2 = 0,2 \times 10^5 \text{ "}$$

$$k_5 = 2F_t = 0,8118 \times 10^{-11} \text{ "}$$

Relatif à la vibration
de déformation



$$\text{ou } k_5/LL = 0,601 \times 10^5 \text{ "}$$

Vibration hors du plan.

$$F_\theta = 0,142 \times 10^{-11}$$

Relatif à la déformation θ

$$\text{ou } F_\theta/l^2 = 0,077 \times 10^5$$

$$F_t = 0,0473 \times 10^{-11}$$

$$\text{ou } F_t/LL = 0,035 \times 10^5$$

$$F'_t = 0,0033 \times 10^{-11}$$

$$\text{ou } F'_t/LL = 0,0024 \times 10^5$$

$$F_\sigma - F'_\sigma = 0,2518 \times 10^{-11}$$

$$\text{ou } \frac{F_\sigma - F'_\sigma}{LL} = 0,186 \times 10^5$$

$$F'_{\theta t} = -0,033 \times 10^{-11}$$

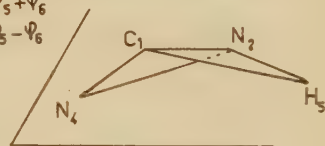
$$\text{ou } F'_{\theta t}/LL = -0,024 \times 10^5$$

Relatif à la torsion φ

des plans C.N.H , N.C.N

$$T_2 = \varphi_5 + \varphi_6$$

$$\sigma_2 = \varphi_5 - \varphi_6$$



Coefficient d'interaction
entre les 2 déformations
 θ et φ

E-ETUDE de la STRUCTURE ELECTRONIQUE PROBABLE de l'ION GUANIDIUM.

1/ Analyse des résultats obtenus.

L'ensemble des résultats numériques que venons d'obtenir n'est homogène qu'en apparence - Nous avons essayé d'obtenir, à l'aide des données expérimentales le maximum de données dynamiques sur l'ion guanidium. Pour certaines constantes la forme simplifiée de l'énergie potentielle nous a permis d'obtenir des résultats cohérents. Pour d'autres, il a fallu - et nous avons pu - calculer en outre certains coefficients d'interaction.

Certains des résultats n'offrent, même vis à vis du problème très particulier que nous nous étions posés, qu'une importance secondaire : tels sont par exemple certains coefficients qui interviennent dans les vibrations hors du plan comme F_t, F'_σ . D'autres, comme les coefficients k_2 s'ils ont eu de l'importance, n'ont pas, nous le voyons, de valeurs ou originales ou anormales, tout au moins en tenant compte de la précision avec lesquels on peut les connaître.

Il en est par contre quelques uns qui peuvent nous apporter quelque lumière sur la structure probable de l'ion guanidium, et en particulier le coefficient k_1 ou F_1 qui caractérise la liaison C - N du squelette de l'ion, liaison qui en constitue le caractère original. Cette liaison, dont la longueur est égale à 1,35 Å, serait d'après nos résultats, caractérisée par une constante de force égale à $10,36 \times 10^5$ dyn/cm.

La liaison C - N se présente à l'état de triple liaison (sans intérêt ici), de double liaison et de simple liaison. Les données de la littérature sont à leur sujet d'abondance et de valeurs très inégales : très nombreuses pour la simple liaison, elles sont beaucoup plus rares pour la double liaison (19) Quoiqu'il en soit, la double liaison (XXVI) serait caractérisée par une longueur de 1,28 Å et une constante de force de 11 à 12×10^5 dyn/cm (20). La simple liaison correspondrait à une distance interatomique de 1,47 Å et une constante de 5 à 6×10^5 dyn/cm (19) (ceci en valeurs moyennes bien entendu, la valeur précise n'ayant d'intérêt que rapportée à un composé bien déterminé).

Le comportement géométrique et surtout dynamique de la liaison C - N dans l'ion guanidium est donc assez original et confère, comme nous l'avions déjà assuré, un caractère particulier à cette liaison.

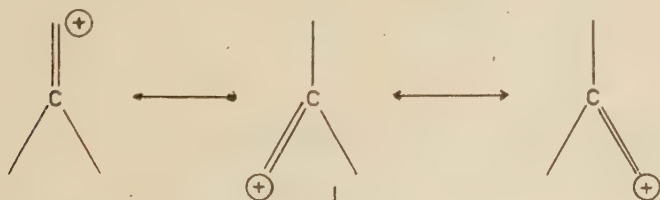
Remarquons que cette valeur, un peu étonnante a priori, de la constante des forces dépend à peu près exclusivement de la valeur de la fréquence qui est attribuée à la vibration de valence totale symétrique ; nous avons affecté la fréquence 1012 cm^{-1} à cette vibration comme nombre d'autres l'avait fait. Et on pourrait trouver pour cette constante une valeur approximative en considérant l'ion comme un composé tétraatomique, type

$X Y_3$, (comme $B F_3$) à symétrie D_{3h} et dont les masses atomiques seraient 12 pour X (C) et 16 pour Y (N + 2 H). En se reportant à un calcul déjà classique (5), on obtient $k_1 = 9,65 \times 10^5$ dyn/cm, résultat inférieur à la réalité puisque l'approximation revient à considérer les fréquences telles que ν_2, ν_3 comme infinies.

Il nous a semblé intéressant de rechercher une structure électronique possible de l'ion guanidium, structure qu'à l'aide de la méthode des orbitales moléculaires nous essayerons de relier avec les données expérimentales obtenues (8).

2/ Limites du problème.

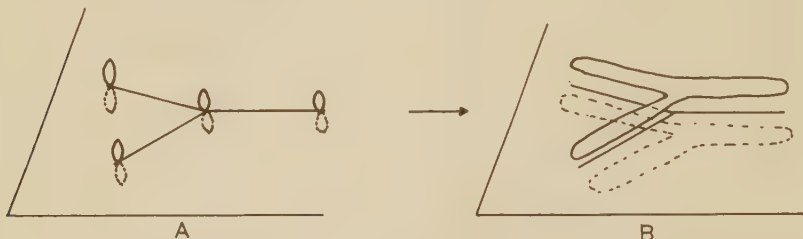
Le type de symétrie (D_{3h}) que nous avons adopté correspond à un modèle ternaire et plan de l'ion, en accord avec sa structure électronique défini par la résonance des trois formes mésomères



auxquelles peut s'ajouter la forme C^+ beaucoup moins importante d'ailleurs

Cette structure électronique qui correspond à la symétrie D_{3h} donne, nous le voyons, un caractère spécial à la liaison C - N, caractère spécial que les données expérimentales (distance interatomique et constante de force) nous ont confirmées. Elle peut se représenter par les orbitales moléculaires.

L'hybridation de l'atome de carbone est trigonale, celle des atomes d'azote l'est aussi vraisemblablement (comme dans l'urée ou dans l'aniline) et on peut la représenter schématiquement par la figure A qui correspond au maximum de recouvrement des orbitales $2p_z$ des atomes en présence, donc au maximum de stabilité.



Les six électrons que la composition de l'ion laisse disponible vont donc se répartir dans les orbitales moléculaires qui résultent de la conjugaison (ou du chevauchement) des quatre orbitales atomiques $2p_z$ du carbone et des trois atomes d'azote. La considération de ces orbitales a permis dans certains cas (éthylène, butadiène, benzène, graphite) de calculer certaines grandeurs énergétiques que l'on a pu recouper avec des résultats expérimentaux.⁽¹⁰⁾ Nous allons essayer d'utiliser cette méthode des orbitales moléculaires à la justification des précédentes données expérimentales qui statistiquement peuvent schématiser la vibration des valences C - N.

3/ Calcul approché de l'énergie .

Les quatre orbitales atomiques du type $2p_z$ (figure A) peuvent être représentées par la fonction d'onde ψ_0 pour le carbone, ψ_1, ψ_2, ψ_3 pour les trois atomes d'azote. L'orbitale moléculaire (figure B) sera représentée par une fonction d'onde Φ qui sera une combinaison linéaire des fonctions d'onde atomiques :

$$\Phi = C_0 \psi_0 + C_1 \psi_1 + C_2 \psi_2 + C_3 \psi_3$$

Φ étant la fonction d'onde moléculaire, qui définit le comportement d'un électron, doit satisfaire à la condition de normation :

$$\int \Phi^2 d\tau = 1$$

et on a alors :

$$\begin{aligned} \int \Phi^2 d\tau = & C_0^2 \int \psi_0^2 d\tau + C_1^2 \int \psi_1^2 d\tau + \dots \\ & + 2C_0 C_1 \int \psi_0 \psi_1 d\tau + \dots \\ & + 2C_1 C_2 \int \psi_1 \psi_2 d\tau + \dots \end{aligned}$$

Si on admet que ces fonctions $\psi_0, \psi_1, \psi_2, \psi_3$ sont orthonormées (approximation courante), on aura :

$$\int \psi_0^2 d\tau = \int \psi_1^2 d\tau = \dots = 1$$

$$\int \psi_0 \psi_1 d\tau = \dots = \int \psi_i \psi_j d\tau = \dots = 0$$

d'où $C_0^2 + C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 = 1$ pour un électron (ou N pour N électrons) ;
l'énergie de cet électron sera :

$$W = \int \Phi (H \Phi) d\tau = C_0^2 \int \psi_0 (H \psi_0) d\tau + \dots + 2C_0 C_1 \int \psi_0 (H \psi_1) d\tau + \dots$$

avec :

$$\int \psi_0 (H \psi_0) d\tau = Q_0 \quad \text{énergie de l'électron attaché à l'atome de carbone.}$$

$$\int \psi_1 (H \psi_1) d\tau = Q_1 \quad \text{énergie de l'électron attaché à l'atome d'azote.}$$

$$\int \psi_0 (H \psi_1) d\tau = \beta \quad \text{intégrale d'échange carbone - azote.}$$

$$\int \psi_1 (H \psi_2) d\tau \approx 0 \quad \text{intégrale d'échange azote - azote que l'on néglige par suite de l'éloignement des orbitales atomiques des azotes qui ne peuvent se recouvrir.}$$

Dans ces conditions, on aura :

$$W = Q_0 C_0^2 + Q_1 (C_1^2 + C_2^2 + C_3^2) + 2\beta (C_0 C_1 + C_0 C_2 + C_0 C_3)$$

La condition d'extremum de l'énergie entraîne $\frac{\delta W}{\delta C} = 0$, ce qui, compte tenu de la condition de normation :

$$N = C_0^2 + C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 = 1$$

s'exprime par les relations de LAGRANGE appliquées à C_0, C_1, C_2, C_3 .

$$\frac{\delta W}{\delta C_i} = \lambda \frac{\delta N}{\delta C_i} \quad \text{ou} \quad \delta W - \lambda \delta N = 0$$

Nous obtenons pour les quatre paramètres C_0, C_1, C_2, C_3 , quatre relations qui constituent le système :

$$Q_0 C_0 + \beta (C_1 + C_2 + C_3) = \lambda C_0 \quad (1)$$

$$\beta C_0 + Q_1 C_1 = \lambda C_1 \quad (2)$$

$$\beta C_0 + Q_1 C_2 = \lambda C_2 \quad (3)$$

$$\beta C_0 + Q_1 C_3 = \lambda C_3 \quad (4)$$

En multipliant (1) par C_0 , (2) par C_1 , (3) par C_2 , (4) par C_3 , on voit que $\lambda = W$.

$$\text{donc : } Q_0 C_0 + \beta (C_1 + C_2 + C_3) = W C_0$$

$$(2) (3) \text{ et } (4) \text{ donnent : } Q_1 (C_1 + C_2 + C_3) + \beta C_0 = W (C_1 + C_2 + C_3) \quad (6)$$

Le système (5)(6) sera résoluble si la condition de compatibilité est satisfaite, donc :

$$\begin{vmatrix} Q_0 - W & \sqrt{3} \\ 3\sqrt{3} & Q_1 - W \end{vmatrix} = 0$$

Equation séculaire qui donne deux racines pour W en fonction de Q_0 , Q_1 et $\sqrt{3}$. Il y a en réalité 2 autres racines. Nous allons les expliciter en utilisant les résultats à la fixation des niveaux d'énergie.

4/ Calcul des niveaux d'énergie.

Les calculs deviennent particulièrement aisés avec $Q_0 = Q_1$, approximation acceptable par suite du peu de différence entre les électro-afinités du carbone et de l'azote.

Reprenons alors notre système en posant : $y = \frac{Q_0 - W}{\sqrt{3}}$
Il devient :

$$C_0 + yC_1 + C_2 + C_3 = 0$$

$$C_0 + yC_1 = 0$$

$$C_0 + yC_2 = 0$$

$$C_0 + yC_3 = 0$$

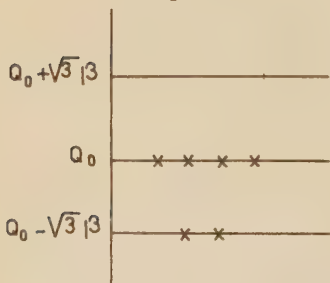
dont l'équation de compatibilité est :

$$\begin{vmatrix} y & 1 & 1 & 1 \\ 1 & y & 0 & 0 \\ 1 & 0 & y & 0 \\ 1 & 0 & 0 & y \end{vmatrix} = 0$$

dont les racines y_1, y_2, y_3, y_4 sont, par ordre croissant

$$-\sqrt{3} \quad 0 \quad 0 \quad +\sqrt{3}$$

Les quatre niveaux d'énergie sont donc, puisque $y = \frac{Q_0 - W}{\sqrt{3}}$



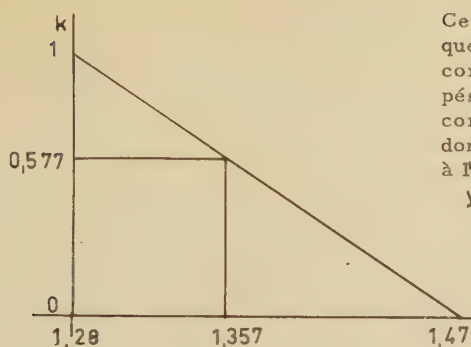
$$W_1 = Q_0 - \sqrt{3}\sqrt{3}$$

$$W_2 = W_3 = Q_0$$

$$W_4 = Q_0 + \sqrt{3}\sqrt{3}$$

sur lesquels nous avons à placer 6 électrons par paire à partir du niveau le plus bas. Donc 2 sur le niveau W_1 quatre sur le niveau W_2 qui est double.

5/ Calcul de l'ordre de liaison.



Ce sera $\sum 2 C_0 C_1$, pour chaque couple de valeur C_0 et C_1 correspondant aux deux niveaux occupés. Remarquons que le niveau double correspond à $y = 0$ donc $C_0 = 0$ donc la contribution du niveau (2, 3) à l'ordre de liaison sera nulle, et pour $y = y_1$ on aura alors :

$$C_1 = C_2 = C_3 = C \quad C = -y \frac{C_0}{3}$$

$$C_0^2 + C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 = 1$$

$$C_0 = \frac{1}{\sqrt{2}} \quad C_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}$$

$$k = 2 C_0 C_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} = 0,577$$

et en portant cette valeur sur la représentation graphique k en fonction de r , on trouve que cette valeur de k (0,577) correspondrait à une distance interatomique $C - N$ de 1,357 Å (différence de 0,5 % avec 1,350 Å).

6/ Evaluation de la constante de force.

En considérant que l'énergie électronique totale est due à la superposition de l'énergie des liaisons σ et des liaisons π on aura

$$W(r) = 3W_1(r) + 2\sqrt{3}\beta(r) \quad , \quad W \text{ et } \beta \text{ étant fonction de } r.$$

Exprimons maintenant W_1 et β en fonction d'une part de l'énergie d'une simple liaison E_1 et d'une double liaison E_2 , d'autre part de l'énergie de compression nécessaire pour amener les atomes de leur distance normale (r_1 ou r_2) à leur distance réelle r .

$$W_1 = E_1 - \frac{1}{2} f_1 (r - r_1)^2$$

$$2\beta = E_2 - \frac{1}{2} f_2 (r - r_2)^2 - \left[E_1 - \frac{1}{2} f_1 (r - r_1)^2 \right]$$

$$\text{d'où} \quad W(r) = 3 \left[E_1 - \frac{1}{2} f_1 (r - r_1)^2 \right] + \sqrt{3} \left[E_2 - E_1 + \frac{1}{2} f_1 (r - r_1)^2 - \frac{1}{2} f_2 (r - r_2)^2 \right]$$

f_1 et f_2 étant les constantes de force relatives à la simple et à la double liaison.

- L'état le plus stable de l'ion doit correspondre au minimum de $W(r)$.

$$\text{donc : } \frac{\delta W}{\delta r} = 0 \quad -3f_1(r - r_1) + \sqrt{3} \left[f_1(r - r_1) - f_2(r - r_2) \right] = 0$$

en remplaçant f_1 par 6, f_2 par 12, r_1 par 1,47, r_2 par 1,28 on trouve :

$$r = 1,34 \text{ Å}$$

Donc accord satisfaisant.

- Enfin, si f est la constante de force qui va représenter dynamiquement la liaison $C - N$ existant réellement.

$$\frac{\delta^2 W}{\delta r^2} = -3f \quad \text{et} \quad \frac{\delta^2 W}{\delta r^2} = -3f + \sqrt{3} (f_1 - f_2)$$

$$\text{d'où} \quad f = f_1 (1 - 1/\sqrt{3}) + f_2/\sqrt{3} \quad \text{pour} \quad f_1 = 6, \quad f_2 = 12,$$

on trouve $f = 9,46$, (ces grandeurs f , f_1 , f_2 sont, bien entendu, exprimées en : 10^5 dyn/cm).

7/ Conclusion.

La méthode des orbitales moléculaires nous a donc conduit pour la longueur de la liaison C - N et la constante de force $f(k_4)$ relative à cette liaison à des valeurs acceptables vis-à-vis des résultats expérimentaux, directs ou obtenus par nos calculs à partir des fréquences expérimentales. Il paraît difficile, avec les données dont nous disposons, d'améliorer cette concordance.

En effet, les valeurs de f et de r que nous avons obtenues en faisant intervenir l'énergie de compression sont essentiellement tributaires des valeurs que nous avons adoptées pour f_1 et f_2 , r_1 et r_2 . Si les données pour r_1 et r_2 sont assez homogènes, celles relatives à f_1 et f_2 le sont beaucoup moins. Même dans le cadre des approximations que nous avons faites, il faudrait adopter pour f_1 et f_2 des valeurs correspondant à des simples liaisons et des doubles liaisons dans des composés où l'atome de carbone aurait un entourage se rapprochant de celui de l'atome de carbone de l'ion guanidium, valeurs que la littérature ne peut nous fournir actuellement.

Il reste de toutes façons, que le traitement par la méthode des orbitales moléculaires de l'ion guanidium nous a conduit à des résultats proches de ceux auxquels l'étude des vibrations moléculaires nous avait conduit.

Par ailleurs, la valeur de l'ordre de liaison total ($1 + 0,58$) que nous obtenons est proche des valeurs trouvées pour des corps de structure voisine tels que la guanidine, la mélamine, l'urée, la dicyandiamide^(70,76,79)

RESUME et CONCLUSION

Au cours du présent travail, nous avons étudié les méthodes qui permettent le calcul des vibrations moléculaires.

Nous avons exposé et précisé une méthode générale, due à WILSON utilisant les coordonnées symétriques et où l'énergie potentielle de déformation s'exprime de la façon la plus complète. Nous l'avons comparée à la méthode directe qui consiste à négliger tous les coefficients d'interaction dans l'expression de l'énergie potentielle. Nous avons choisi l'ion guanidium comme exemple d'utilisation de ces deux méthodes.

La symétrie de l'ion guanidium $(\text{C}(\text{NH}_2)_3)^+$ est du type D_{3h} , ce qui entraîne la répartition des vibrations principales dans les différents modes A'_1 , A'_2 , E' , A''_1 , A''_2 , et E'' .

A partir de ce dénombrement, nous avons obtenu, en adoptant des configurations conformes à chaque mode, les équations séculaires reliant les fréquences aux constantes de forces, dans le cas de l'hypothèse la plus simple pour l'énergie potentielle de déformation (méthode des configurations). D'autre part, en construisant des coordonnées symétriques adaptées à ces différents modes, nous avons écrit les équations séculaires reliant les fréquences à l'ensemble des constantes dynamiques (méthode des coordonnées symétriques) et nous avons pu constater que ces deux groupes d'équations séculaires s'obtenaient avec un appareillage mathématique à peu près équivalent. Nous avons vérifié que, par élimination des coefficients d'interaction, les deux méthodes conduisaient aux mêmes équations.

Pour utiliser ces résultats, nous avons étudié expérimentalement les vibrations moléculaires en spectroscopie RAMAN et en I.R. de l'ion guanidium. Nous avons pour cela préparé du sulfate double d'aluminium et de guanidium (G.A.S.H.). Nous l'avons obtenu sous la forme d'un monocristal hydraté et par substitution isotopique, nous avons pu aussi obtenir, sous la même forme physique, le composé deutéré correspondant (G.A.S.D.). Ces résultats expérimentaux nous ont permis de proposer l'affectation de différentes valeurs numériques aux fréquences fondamentales définies dans la première partie de ce travail.

Les équations séculaires étant ainsi écrites avec les valeurs numériques correspondant d'une part à ces affectations de fréquences, d'autre part aux dimensions géométriques de l'ion couramment admises dans la littérature, nous avons déterminé quelques unes des plus importantes constantes de forces qui interviennent dans les vibrations moléculaires. Au cours de ce calcul nous avons constaté que, dans le cadre des affectations de fréquences que nous avons adoptées, la méthode directe ne fournissait pas de solution mathématique réelle pour les constantes relatives à la déformation du plan de l'ion, et qu'il fallait faire intervenir des constantes d'interaction pour lesquelles nous avons pu, à partir des équations séculaires construites avec des coordonnées symétriques, obtenir des valeurs numériques physiquement acceptables.

Les valeurs que nous avons obtenues pour les constantes de forces les plus importantes sont les suivantes :

-Constantes relatives à la variation de longueur des liaisons :

$$\begin{array}{ll} \text{pour C - N} & k_1 = 10,36 \times 10^5 \text{ dyn/cm} \\ \text{pour N - H} & k_2 = 6,91 \times 10^5 \text{ dyn/cm} \end{array}$$

-Constantes relatives à la variation des liaisons :

$$\begin{array}{ll} \text{pour } \overline{\text{N - C - N}} & k_3 / l^2 = 0,991 \times 10^5 \text{ dyn/cm} \\ \text{pour } \overline{\text{H - N - H}} & k_4 / l^2 = 0,237 \times 10^5 \text{ dyn/cm} \\ \text{pour } \overline{\text{C - N - H}} & k_5 / l l = 0,601 \times 10^5 \text{ dyn/cm} \end{array}$$

-Constantes relatives à la déformation du plan :

$$\begin{array}{ll} \text{pour le plan } \text{C}_1\text{N}_2\text{N}_3\text{N}_4 & F_\theta / l^2 = 0,077 \times 10^5 \text{ dyn/cm} \\ \text{pour la torsion } \phi \text{ des plans tels que :} & \\ \text{avec } \tau = \phi_5 + \phi_6 \quad \begin{array}{c} \text{N - C - N, N}^{(6)} \\ (4) \quad (1) \quad (2) \quad (2) \quad \text{H}^{(5)} \end{array} & F_\tau / l l = 0,035 \times 10^5 \text{ dyn/cm} \end{array}$$

avec une interaction entre deux plans voisine caractérisée par :

$$\begin{array}{ll} & F'_\tau / l l = 0,0024 \times 10^5 \text{ dyn/cm} \\ \text{avec } \sigma = \phi_5 - \phi_6 & \frac{F_\sigma - F'_\sigma}{l l} = 0,186 \times 10^5 \text{ dyn/cm} \end{array}$$

pour l'interaction entre les θ et les τ .

$$F_{\theta\tau} / l l = 0,024 \times 10^5 \text{ dyn/cm}$$

Nous avons enfin étudié, par la méthode des orbitales moléculaires la structure électronique de l'ion guanidium et confirmé ainsi l'ordre de grandeur de la constante de force de la liaison C-N que nous avons précédemment obtenue, et les dimensions géométriques adoptées. Nous en avons déduit l'ordre de liaison totale que nous avons trouvé égal à 1,58 valeur en accord avec des résultats déjà obtenus pour des corps de composition et de structure voisines.

Nous avons ainsi montré que la détermination des constantes de forces à partir d'un ensemble de résultats expérimentaux spectroscopiques rend possible la justification de calculs plus théoriques sur la répartition électronique dans un composé chimique et plus généralement une connaissance plus précise de la structure de la molécule. La méthode des coordonnées symétriques permet de résoudre le problème dans son énoncé le plus général. Les approximations dans la forme plus ou moins simple de l'énergie potentielle rendent le calcul abordable avec les moyens ordinaires de calcul. Par ailleurs, le calcul le plus complet est celui où le nombre de constantes de forces que l'on détermine correspond au nombre exact de fréquences expérimentales distinctes dont on dispose. Sa réalisation est plus délicate et n'est possible qu'à l'aide d'une machine type ordinateur pour laquelle la programmation afférente à ce type de calcul a été réalisée. Elle peut présenter cependant de l'intérêt, non pas tant pour la connaissance réelle d'un coefficient d'interaction tel que F'_1 que pour sa connaissance en tant que terme correctif vis-à-vis d'une expression telle que $(F_1 - F'_1)$, seule abordable précédemment et où F_1 représente la valeur véritablement intéressante. C'est dans cette voie que les recherches pourraient se diriger.

BIBLIOGRAPHIE

Références Générales.

- (1) J. PAULING - The nature of Chemical Bond (New-York 1940)
- (2) K.W.F. KOHLRAUSCH - Ramanspektren (Leipzig 1943)
- (3) H. MARGENAU and MURPHY - The mathematics of Physics and Chemistry (New-York 1943)
- (4) J.P. MATHIEU - Spectres de vibration et symétrie des molécules et des cristaux (Paris 1945)
- (5) G. HERZBERG - Infra-Red and Raman spectra of Polyatomic Molecules (New-York 1945)
- (6) J. BARRIOL - Applications de la théorie des groupes à l'étude des vibrations moléculaires et cristallines. (Paris 1947)
- (7) E. Br. WILSON - Molecular Vibrations (New-York 1955)
- (8) J. BARRIOL - La constitution des molécules (Paris 1958)

Références Particulières.

- (9) FERRA BOSCHE - Proc. Cambr. Phil. Soc. 14 473 (1908)
- (10) GAUNERI - Gazz. Chim. Ital. - 55 - 611 (1925)
- (11) GUPTA - J. Ind. Chem. Soc. 13 - 575 (1936)
- (12) ANANTAKRISHNAN - Proc. Ind. Ac. Sc. 5 (A) - 200 (1937)
- (13) EDSALL - J. Chem. Phys. 41 - 134 (1937)
- (14) EDSALL et Alt. - J. Chem. Phys. - 7, 632 (1939)
- (15) REITZ et Alt. - Zeit. Phys. Chem. - 43 - 339 (1939)
- (16) ELIASHVICH - Comp. Rend. Ac. Sc. U.R.S.S. - 28 - 405 (1940)
- (17) DECIUS - J. Chem. Phys. - 17 - 1315 (1949)
- (18) J. BARRIOL et Alt. J. Chim. Phys. - 47 - 432 (1950)
- (19) LANDOLT - BORNSTEIN - Zahlenwerte und Funktionen (Molek.p.230 238) (Berlin 1951)
- (20) ORGEL et Alt. - Trans. Far. Soc. - 47 - 113 (1951)
- (21) DRENTH et Alt. - Act. Cryst. 6 - 424 (1953)
- (22) HOLDEN et Alt. - Phys. Rev. 98 - 546 (1955)
- (23) WOOD - Acta. Cryst. 9 - 619 (1956)
- (24) HOLDEN et Alt. - Phys. Rev. - 101 - 962 (1956)
- (25) SPENCE et Alt. - J. Chem. Phys. 26 - 706 (1957)
- (26) ANNO et Alt. - Bull. Soc. Chim. Japan - 30 - 638 (1957)
- (27) ANGELL et Alt. - Trans. Far. Soc. 53 - 589 (1957)
- (28) LAFON - C. R. Ac. Sc. 247 - 2120 (1958)
- (29) JONES - Trans. Far. Soc. 55 - 193, 203, 524 (1959)

DEUXIEME THESE

LE TRAITEMENT PAR LA METHODE DES ORBITALES
MOLECULAIRES DES MOLECULES COMPORTANT UN HETEROATOME

Vu et approuvé

NANCY, le 29 Avril 1961

Le Doyen de la Faculté des Sciences

M. ROUBAULT

Vu et Permis d'imprimer

NANCY, le 2 Mai 1961

Le Recteur de l'Académie de NANCY

Président du Conseil de l'Université

P. IMBS.

BERGER-LEVRAULT, NANCY. — 5-61

